

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marija Koričan

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Marija Koričan

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Također se zahvaljujem svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći, strpljenu, trudu i savjetima pri izradi završnog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studija.

Marija Koričan



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Marija Koričan**

Mat. Br.:0035195833

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **L-triptofan kao inhibitor korozije ugljičnog čelika u emulzijama za hlađenje**

Naslov rada na engleskom jeziku: **L-tryptophan as a carbon steel corrosion inhibitor in cooling emulsions**

Opis zadatka:

U zaštiti konstrukcija koristi se više metoda zaštite od korozije čije se područje primjene i način djelovanja dosta razlikuju. Strojna obrada danas treba pružiti osim kvalitetne obrade i niz drugih uvjeta da bi se zadovoljilo moderno tržište. Sve veći trend u takvoj proizvodnji je i upotreba sredstava hlađenja, ispiranja i podmazivanja koja će učinkovito, osim navedenih svojstava, pružati i dobru biorazgradivost i antikorozivnu zaštitu. Naravno da se primarna svojstva hlađenja i podmazivanja podrazumijevaju. Antikorozivna zaštita mora postojati u tijeku obrade i nakon nje kada dijelovi ili prelaze na slijedeće operacije na drugim strojevima, ili čekaju montažu u sklopove. Primjena sredstva za hlađenje i podmazivanje s inhibitorima korozije eliminira potrebu za dodatnom antikorozivnom zaštitom bilo kratkoročnom ili dugoročnom.

U radu je potrebno ukratko navesti glavne metode zaštite od korozije, najvažnije značajke i područje uporabe. Detaljnije opisati metodu zaštite od korozije primjenom inhibitora korozije s osvrtom na inhibitore korozije koji se dodaju sredstvima za hlađenje i podmazivanje kod obrade odvajanjem čestica.

U eksperimentalnom dijelu elektrokemijskim metodama ispitati djelotvornost L- triptofana (aminokiseline) kao netoksičnog inhibitora korozije ugljičnog čelika u emulzijama za hlađenje. Analizirati rezultate, dati zaključak, navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenog 2017.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Rok predaje rada:

1. rok: 23. veljače 2018.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.

3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.

2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.

3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS KRATICA I OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
1.1. Općenito o koroziji.....	1
1.2. Klasifikacija korozijskih procesa	3
1.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu procesa	3
1.2.2. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja	4
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE.....	7
2.1. Konstrukcijsko – tehnološke mjere.....	7
2.2. Primjena korozijski postojanih materijala.....	8
2.3. Elektrokemijska zaštita	9
2.3.1. Katodna zaštita	10
2.3.2. Anodna zaštita	11
2.4. Zaštita prevlačenjem	12
2.4.1. Zaštita metalnim prevlakama	13
2.4.2. Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama.....	14
2.4.3. Zaštita organskim prevlakama	15
2.5. Zaštita inhibitorima korozije	16
2.5.1. Anodni inhibitori.....	17
2.5.2. Katodni inhibitori.....	18
2.5.3. Mješoviti inhibitori	20
2.5.4. Hlapivi inhibitori korozije.....	21
2.5.5. Inhibitorske smjese	22
2.5.6. Djelotvornost inhibitora	22
2.5.7. Primjena inhibitora.....	22
3. PROCES KOROZIJE PRI OBRADI ODVAJANJEM ČESTICA	24
3.1. SHIP – sredstvo hlađenja, ispiranja i podmazivanja.....	25
3.2. Primjena inhibitora korozije u SHIP-u.....	27
4. EKSPERIMENTALNI DIO	29
4.1. Materijal i metode	29
4.2. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom.....	31
4.2.1. Ovisnost korozijskog potencijala o vremenu E_{kor}	32
4.2.2. Polarizacijski otpor R_p	34
4.2.3. Tafelova ekstrapolacija	36
5. ANALIZA REZULTATA	40
6. ZAKLJUČAK.....	42
LITERATURA.....	43
PRILOZI.....	45

POPIS SLIKA

Slika 1. Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [5]	3
Slika 2. Opća korozija: (a) vijčani spoj, (b) ravnomjerna, (c) neravnomjerna	4
Slika 3. Galvanska korozija	5
Slika 4. Rupičasta korozija	5
Slika 5. Interkristalna korozija [6]: (a) pukotina, (b) transkristalno širenje pukotine	5
Slika 6. Selektivna korozija [2]: (a) grafitizacija sivog lijeva, (b) decinkacija mjedi	6
Slika 7. Primjeri utjecaja oblikovanja konstrukcije na pojavu korozije [2]	7
Slika 8. Primjeri pozicioniranja opreme i postrojenja [2]	8
Slika 9. Katodna zaštita žrtvovanom anodom [7]	10
Slika 10. Katodna zaštita narinuta strujom [7]	11
Slika 11. Podjela prevlaka	12
Slika 12. Klasifikacija korozijskih inhibitora [8]	16
Slika 13. Mehanizam djelovanja anodnih inhibitora [9]	17
Slika 14. Potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini: (a) s anodnim inhibitorom, (b) bez inhibitora [9]	18
Slika 15. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [9]	19
Slika 16. Potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini: (a) s katodnim inhibitorom, (b) bez inhibitora [9]	19
Slika 17. Potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini: (a) s miješanim inhibitorom, (b) bez inhibitora [9]	20
Slika 18. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora korozije [2]	21
Slika 19. Različite primjene inhibitora korozije: (a) zaštita električnih komponenti, (b) zaštita brodske konstrukcije, (c) primjena inhibitora u sredstvima za hlađenje, ispiranje i podmazivanje	23
Slika 20. Mehanizmi trošenja alata [10]	24
Slika 21. Korozija uskladištenih proizvoda	25
Slika 22. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije [16]	27
Slika 23. Molekularna struktura L-triptofana [12]	28
Slika 24. Elektrokemijska ćelija	30
Slika 25. Držać uzoraka	30
Slika 26. Dijagram korozijskog potencijala uzorka bez koncentracije inhibitora u 2% -tnoj emulziji	32
Slika 27. Dijagram korozijskog potencijala uzorka bez koncentracije inhibitora u vodovodnoj vodi	33
Slika 28. Dijagrami korozijskog potencijala uzorka u 2% -tnoj emulziji s koncentracijom L-triptofana: (a) 500 mg inhibitora, (b) 10 mg inhibitora	33

Slika 29. Dijagrami korozijskog potencijala uzorka u vodovodnoj vodi s koncentracijom različitih inhibitora: (a) 10 mg L-triptofan, (b) 0.5 ml VpCI-645	34
Slika 30. Usporedba polarizacijskih otpora uzoraka u 2% -tnoj emulziji i vodovodnoj vodi bez i sa koncentracijom L-triptofana.....	35
Slika 31. Usporedba polarizacijskih otpora uzoraka vodovodnoj vodi s inhibitorom VpCI-645	36
Slika 32. Određivanja gustoće korozijske struje i_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} pomoću Tafelovih krivulja (uzorak ugljičnog čelika ispitan u čistoj vodovodnoj vodi).....	37
Slika 33. Usporedni dijagram Tafelove polarizacije uzoraka u 2% -tnoj emulziji	37
Slika 34. Usporedni dijagram Tafelove polarizacije uzoraka u vodovodnoj vodi	38
Slika 35. Mikroskopske slike pojedinih uzoraka nakon ispitivanja	39

POPIS TABLICA

Tablica 1. Korozijsko ponašanje nekih materijala [4].....	2
Tablica 2. Postupci nanošenja i glavne značajke nemetalnih anorganskih prevlaka [7].....	14
Tablica 3. Osnovne komponente premaza	15
Tablica 4. SHIP - sastav i primjena [8]	26
Tablica 5. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja uzoraka u različitim elektrolitima sa i bez koncentracije inhibitora	40
Tablica 6. Učinak inhibicije emulzija.....	40

POPIS KRATICA I OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
\bar{v}	$\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$	prosječne brzine korozije
$ \Delta m $	g	gubitak mase konstrukcijskog materijala
S	m^2	veličina površine koja se troši
t	dan	vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima
\bar{v}_p	mm/god	brzina prodiranja korozije u konstrukcijski materijala
\bar{h}	mm	dubina prodiranja
ρ	kg/m^3	gustoća materijala
ΔV	m^3	gubitak volumena konstrukcijskog materijala
f_u	-	faktor usporenja (retardacije)
η_i	%	stupanj inhibicije
$(v_{kor})_{ni}$	mm/god	brzina korozije u neinhibiranom mediju
$(v_{kor})_i$	mm/god	brzina korozije u inhibiranom mediju
VCI	-	hlapivi inhibitor korozije (<i>Volatile Corrosion Inhibitor</i>)
SHIP	-	sredstvo hlađenja, ispiranja i podmazivanja
SCE	-	zasićena kalomel elektroda (<i>Saturated Calomel Electrode</i>)

SAŽETAK

Završni rad se sastoji od dva dijela:

- Teorijskog
- Eksperimentalnog.

U teorijskom dijelu opisani su korozijski procesi i objašnjene metode zaštite od korozije. Opširnije je objašnjeno područje primjene inhibitora korozije u sredstvima za hlađenje, podmazivanje i ispiranje koja se koriste pri tehnologijama obrade odvajanjem čestica.

U eksperimentalnom dijelu ispitana je djelotvornost L-triptofana (aminokiseline) kao netoksičnog inhibitora korozije ugljičnog čelika u emulziji za hlađenje i vodovodnoj vodi. Njegovo djelovanje je zatim uspoređeno s djelovanjem komercijalnog inhibitora VpCI-645. Elektrokemijskim mjerenjima određena je otpornost materijala R_p , brzina korozije v_{kor} i korozijski potencijal E_{kor} te je određena djelotvornost odnosno efikasnost zaštite.

Ključne riječi: *korozija, inhibitori korozije, SHIP, zeleni inhibitori*

SUMMARY

The study consists of two parts:

- Theoretical
- Experimental.

The theoretical part of this study describes corrosion processes and explains methods of corrosion protection. The application of the corrosion inhibitors used in metalworking fluids is more briefly described.

In the experimental part, the efficiency of L-tryptophan (amino acid) as a non-toxic carbon steel corrosion inhibitor used in emulsion was examined. Its effect was then compared with the effectiveness of protection of the VpCI-645 commercial inhibitor. Using electrochemical measurements the resistance of the material R_p , the corrosion rate v_{cor} and the corrosion potential E_{cor} were determined. Also, the efficacy or effectiveness of the protection was determined.

Key words: *corrosion, corrosion inhibitors, SHIP, green inhibitors of corrosion.*

1. UVOD

Čovjek je od davnina koristio materijale koje je pronalazio u prirodi. Njihovim oblikovanjem i preradom prilagođavao ih je svojim potrebama te time stvarao nove materijale. U današnje vrijeme, sve je veća potreba za konstrukcijskim materijalima koji moraju ispunjavati određene tehnološke zahtjeve.

Konstrukcijski materijali u obliku bilo kakvih tvorevina podložni su nenamjernim odnosno štetnim promjenama, tj. pojavama i procesima koji smanjuju njihovu uporabnu vrijednost [1]. Različiti postupci prerade, obrade, skladištenja, montaže i slični, odvijaju se pri dodiru konstrukcijskog materijala s nekim fluidnim medijem (plin ili kapljevina) što često uzrokuje štetne pojave. Najrašireniji štetni proces te vrste je korozija koja kemijskim međudjelovanjem materijala i medija razara materijal, pretvarajući ga u drugu tvar, pri čemu se najčešće mijenja i sastav medija [2].

1.1. Općenito o koroziji

Korozija je kemijsko trošenje materijala međudjelovanjem plinovitog ili kapljevito medija pri čemu nastaju čvrsti, otopljeni ili plinoviti produkti [1]. Najčešće posljedice korozije su smanjenje mase i dimenzija, dok je rjeđe prividno povećanje mase i dimenzija zbog ostajanja čvrstih produkata na površini materijala (npr. bubrenje). Ostale posljedice korozije su: smanjenje opteretivosti, povećanje hrapavosti, pojava pukotina i mnoge druge. Korozija je spontani proces koji je posljedica težnje povratka metala u prirodno stanje. Ovisi o unutarnjim i vanjskim čimbenicima oštećivanja. Pod unutarnjim čimbenicima smatraju se sastav materijala, prostorni raspored, zaostala mehanička naprezanja, oblik predmeta, stanje površine i slični. U vanjske čimbenike ubrajaju se utjecaji okoline, tj. sastav medija, temperatura, tlak, stupanj turbulencije i drugo. Vanjski čimbenici se nadalje mogu podijeliti na kemijske, fizikalne, biološke i električne [2]. S obzirom na to da je tema rada primjena inhibitora u emulzijama pri obradi odvajanjem čestica, naglasak će biti na kemijskim i fizikalnim čimbenicima. U kemijske čimbenike spadaju otopljeni plinovi, ravnoteža karbonata, sadržaj soli i pH-vrijednost, dok u fizikalne spadaju brzina strujanja, prisutnost zračnih mjehurića, temperatura i tlak.

Određene pojave i procesi oštećivanja ugrožavaju sve konstrukcijske materijale (npr. korozija, abrazija, erozija i umor), a neke su opasne samo za stanovite materijale (npr.

vodikova bolest za metale, truljenje i napad insekata, izgaranje za magnezij i drugo) [1]. Upotrebljivost konstrukcijskog materijala za neku svrhu definirana je njegovom cijenom te mehaničkim, tehnološkim i korozijskim svojstvima. Kako se određeni materijal korozijski ponaša vrlo različito (ovisno o mediju u kojem se nalazi), za optimalan izbor konstrukcijskog materijala potrebno je poznavati njegovo korozijsko ponašanje. Prikaz korozijskog ponašanja nekih metala dan je u tablici 1.

Tablica 1. Korozijsko ponašanje nekih materijala [4]

Metal ili legura	Maksimalna temperatura upotrebe u vrućem zraku, °C	Brzina korozije, mm/god.					Specijalni oblici razaranja
		u gradskoj atmosferi	u morskoj vodi	u H_2SO_4 (5%)	u HNO_3 (5%)	u $NaOH$ (5%)	
Ugljični čelik	570	0,03...0,2	0,003...0,3	0,4...10	vrlo velika	do 0,005	kaustična krtost
Sivi lijev	570	0,01...0,1	0,2...2	1,3	3	0,05...0,5	grafitizacija, »rast«
Ferosilicij sa 14% Si	650	do 0,005	do 0,08	do 0,13	do 0,5	do 0,3	
Kromni čelik sa 13% Cr	795	do 0,01	do 0,1	vrlo velika	0,08...0,9	do 0,1	točkasta, interkristalna i napetostna korozija
Krom-nikleni čelik sa 19% Cr i 10% Ni	865	do 0,005	do 0,05	0,1...3	do 0,05	do 0,05	
Krom	1000	do 0,01	do 0,1	0,6...3	oko 0,3	do 0,1	
Nikal	800	do 0,05	0,05...0,5	0,05...1	1...10	do 0,005	
Bakar	700	do 0,05	0,05...0,5	0,08...1	vrlo velika	0,05...0,5	
Mjed (mesing) sa 30...42% Zn	750	do 0,03	0,05...0,5	0,05...0,5	vrlo velika	0,05...0,5	decinkacija, sezonski lom
Cink	400	do 0,01	0,01...0,3	vrlo velika	vrlo velika	0,4...5	
Kadmij	280	do 0,01	do 0,01	vrlo velika	vrlo velika	do 0,1	
Olovo	300	do 0,005	0,005...0,4	do 0,05	2,5...15	0,15...15	
Kositar	200*	do 0,005	do 0,003	0,05...15	2,5...10	0,13...1	»kuga«, amalgamiranje
Aluminij	600	do 0,013	0,03...1,3	0,2...2,5	0,4...2	vrlo velika	
Magnezijeve legure	200	0,02...0,05	vrlo velika	vrlo velika	vrlo velika	0,03...0,3	
Titan	750	0	0	0,25...2,5	0,003...0,03	do 0,005	
Srebro	960	0	0	do 0,03	vrlo velika	0	amalgamiranje
Zlato	1063	0	0	0	0	0	amalgamiranje
Platina	1769	0	0	0	0	0	krtost
Rodij	1960	0	0	0	0	0	

Korozijska oštećenja uzrokuju velike ekonomske gubitke. Smanjuju masu metala i njegovu uporabnu vrijednost te time utječu na vijek trajanja proizvoda, poskupljuju održavanja, usporavaju proizvodnju itd. Primjenom primjerene metode ili tehnologije zaštite od korozije može se izbjeći 25-30 % troškova [5].

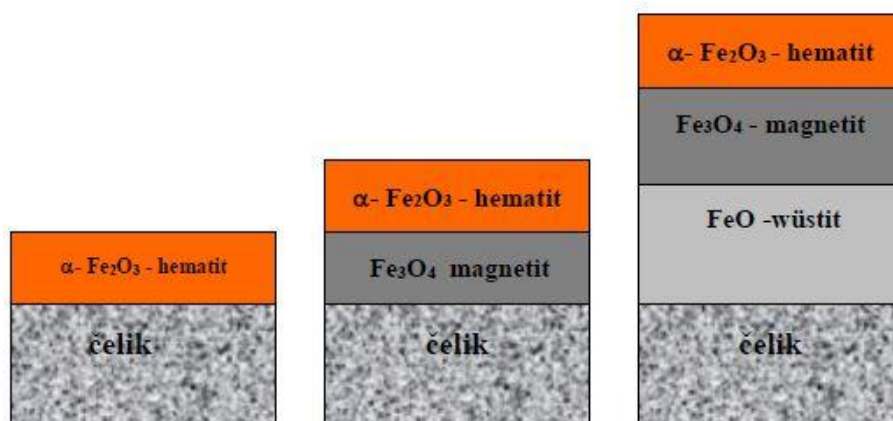
1.2. Klasifikacija korozijskih procesa

Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. Zbog smanjivanje slobodne energije stvara se pokretačka sila procesa korozije [2]. Pokretačka sila može biti kemijske, mehaničke, biološke ili druge vrste. U koroziji, pokretačka sila je kemijski afinitet između tvari u materijalu i mediju. Korozija se može klasificirati prema nizu kriterija. Ovdje će biti navedena podjela prema mehanizmu procesa i prema geometriji korozijskog razaranja.

1.2.1. Vrste korozije prema mehanizmu procesa

Prema mehanizmu procesa razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju metala.

Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima (mediji koji ne provode električnu struju). Pri tome nastaju spojevi metala s nemetalnim elementima, najčešće oksidi i sulfidi. Najvažniji neelektroliti u praksi su vrući plinovi (osobito oksidativnog karaktera) i organske tekućine (bezvodna goriva i maziva). Prepoznaje se po vanjskoj promjeni izgleda, tj. dolazi do pojave opne na površini metala.



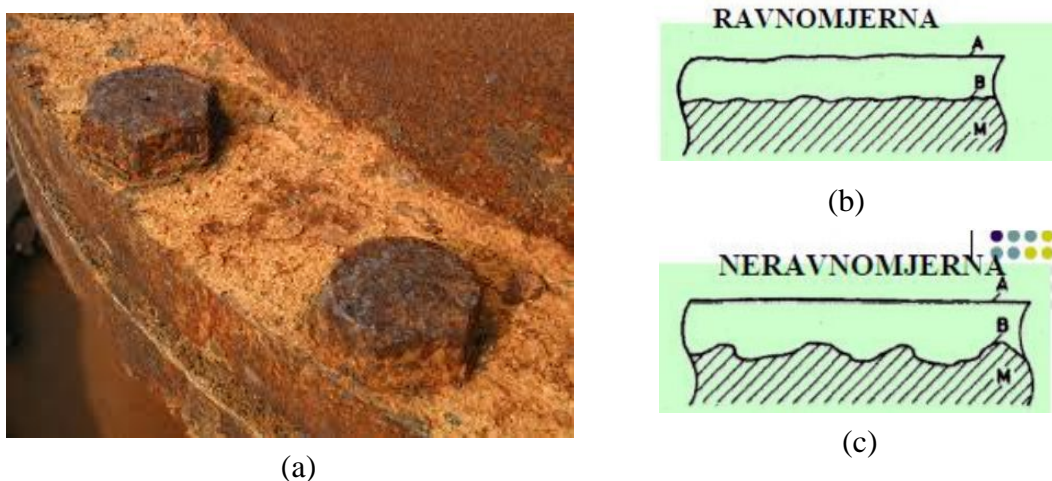
Slika 1. Oksidni slojevi na površini čelika u vrućem zraku [5]

Elektrokemijska korozija nastaje na metalima u električki vodljivim sredinama (elektrolitima). Najveći broj korozijskih procesa spada u elektrokemijsku koroziju. Neki od najčešćih elektrolita su prirodna i tehnička voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli. Pokretačka sila se manifestira kao električni napon, tj. kao razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita [2]. Proces je redukcijsko-oksidacijski, dolazi do oksidacije metala u slobodni metalni ion te redukcije nekog oksidansa.

1.2.2. Vrste korozije prema geometriji korozijskog razaranja

Prema geometriji, tj. prema obliku razaranja i raspodjeli na površini materijala korozija može biti opća, lokalna, selektivna i interkristalna [1].

Opća korozija najčešći je i najrašireniji oblik korozije. Zahvaća približno jednako čitavu površinu materijala izloženu nekoj agresivnoj sredini. Do opće korozije dolazi kada je čitava površina materijala izložena agresivnoj sredini pod približno jednakim uvjetima, s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije [5]. U praksi, ravnomjerman oblik korozije je najmanje opasan jer se lako može pratiti proces i predvidjeti kad treba metalni predmet zamijeniti novim. Opasnija je neravnomjerna opća korozija pri kojoj prosječna dubina prodiranja u materijal ne daje uvid u stvarnu sliku postojanosti konstrukcije. Njezino djelovanje se najbolje uočava u primjerima spremnika ili cjevovoda gdje može dovesti do propuštanja.

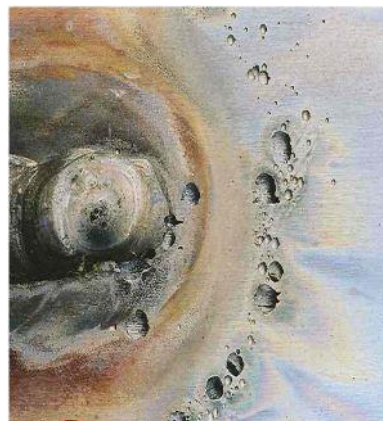


Slika 2. Opća korozija: (a) vijčani spoj, (b) ravnomjerna, (c) neravnomjerna

Lokalna (mjestimična) korozija zahvaća dio izložene površine, te može biti pjegasta (školjkasta) ili jamičasta (rupičasta, točkasta, „pitting“). Pjegasta korozija je ograničena na pojedina žarišta kojima je površina relativno velika u odnosu na dubinu. Jamičasta korozija je usko lokalizirana sa žarištima približno kružnog presjeka na površini, pri čemu je dubina oštećenja relativno velika. U usporedbi s općom korozijom, lokalna korozija je mnogo opasnija jer je korozijski proces teže kontrolirati. Poseban oblik pjegaste i točkaste korozije javlja se na kontaktu dvaju elemenata u elektrolitu. Ako su ti elementi od različitih metala, nastaje galvanska kontaktna korozija neplemenitijeg metala, a ako se radi o dva elementa od istog metala, odnosno od metala i nemetala, pojavljuje se kontaktna korozija u procijepu [4].



Slika 3. Galvanska korozija

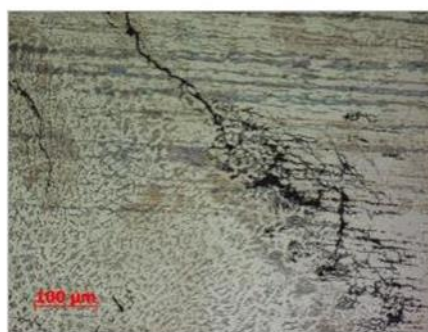


Slika 4. Rupičasta korozija

Interkristalna korozija je posebno opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granice kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukturi čelika i konačno raspad čitavog dijela. Zbog takvog mehanizma djelovanja, ovaj oblik korozije može dugo ostati neprimijećen, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija.



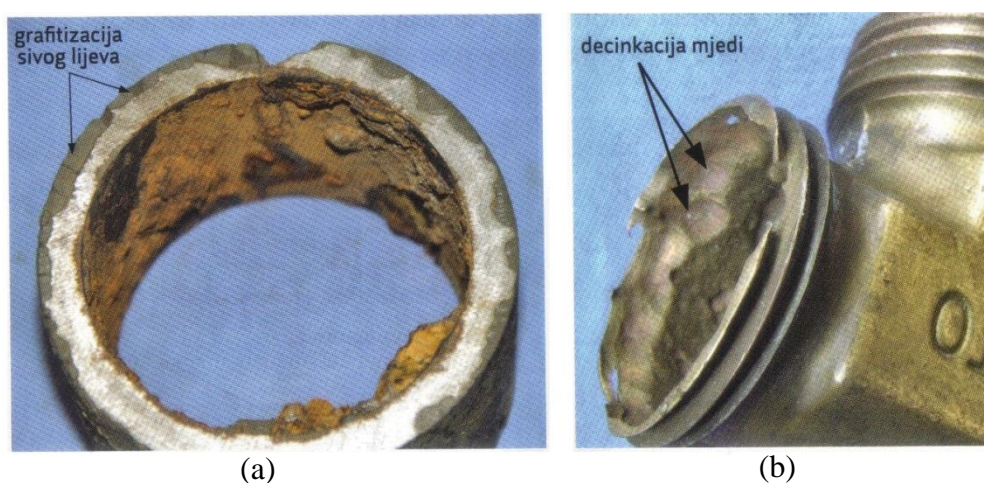
(a)



(b)

Slika 5. Interkristalna korozija [6]: (a) pukotina, (b) transkristalno širenje pukotine

Selektivna korozija različitom brzinom napada pojedine komponente ili pojedine faze višefaznoga ili višekomponentnoga materijala. Najčešći primjeri ovakvog oštećivanja su decinkacija mjedi (komponentno selektivni proces) i grafitizacija sivog lijeva (fazno selektivni proces) [5]. U mjedi (leguri bakra s cinkom) cink je izuzetno aktivniji (elektrokemijski negativniji, tj. neplemenitiji) od bakra i lako se može izlučivati iz mjedi što dovodi do nastanka relativno čistog poroznog (spužvastog) bakra s lošim mehaničkim svojstvima. Prilikom grafitizacije sivog lijeva dolazi do selektivnog otapanja željeza iz sivog lijeva. Time nastaje krhka i meka porozna (spužvasta) smjesa inertnog grafita i korozijskim procesima nastale hrđe.



Slika 6. Selektivna korozija [2]: (a) grafitizacija sivog lijeva, (b) decinkacija mjedi

Uz ovdje navedene oblike korozijskih procesa, postoji još niz različitih oblika korozije ovisnih o istodobnom djelovanju mehaničkih, bioloških i električnih faktora.

U praksi se na strojarskim konstrukcijama i postrojenjima često istodobno pojavljuju različiti oblici korozije. Tako npr. točkasta korozija može biti prikrivena općom korozijom. U mnogim je slučajevima moguće jednu te istu metodu zaštite primijeniti za suzbijanje dviju ili više vrsta oštećivanja na jednom ili više konstrukcijskih materijala.

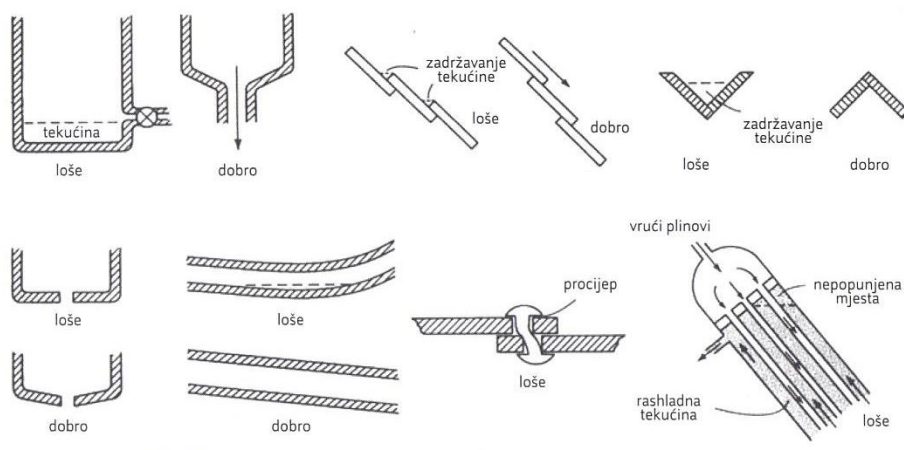
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Metode zaštite od korozije temelje se na teoriji korozijskih procesa. Izmjenama unutrašnjih (karakteristike konstrukcijskog materijala) i vanjskih (karakteristike okoline) faktora utječe se na usporavanje ili zaustavljanje korozijskih procesa. Osnovne metode za zaštitu od korozije jesu [2] :

- Konstrukcijsko – tehnološke mjere
- Primjena korozijski postojanih materijala
- Elektrokemijska zaštita
- Zaštita prevlačenjem
- Zaštita inhibitorima korozije.

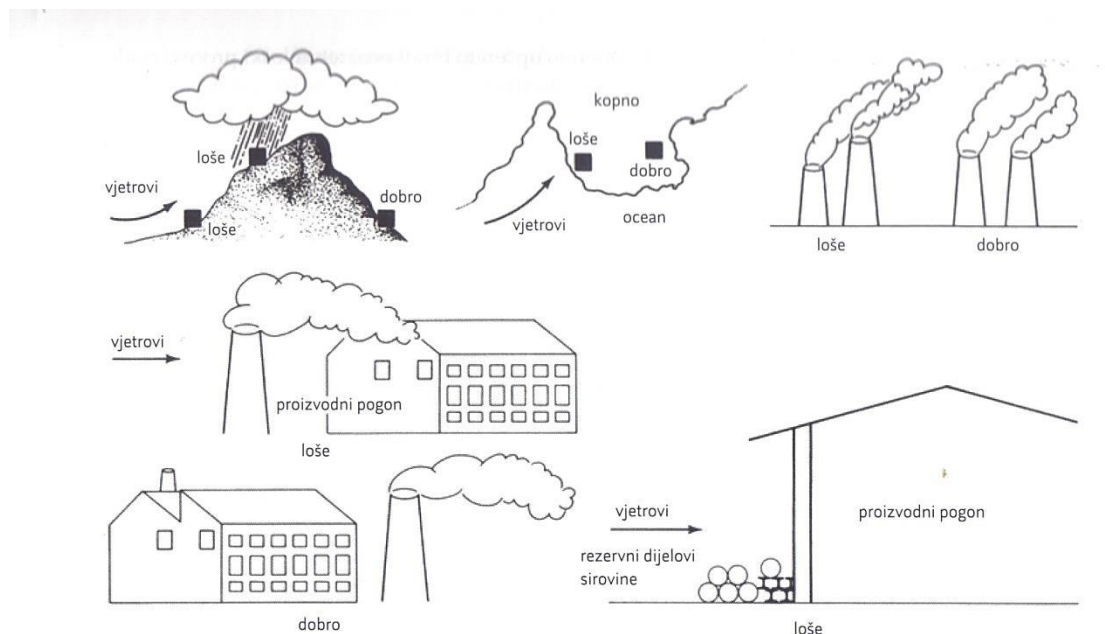
2.1. Konstrukcijsko – tehnološke mjere

Funkcionalnost, estetika, cijena i trajnost proizvoda uvelike ovise o vrsti materijala. Zato se pri oblikovanju materijala u obzir mora uzeti korozijsko ponašanje materijala, ali i uvjeti u kojima se materijal nalazi. S korozijskog je gledišta potrebno općenito birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i sa što glađom površinom [2]. Naprimjer, ispravno izvedeni zavareni spojevi imaju prednost pred vijčanim spojevima koji često mogu dovesti do korozije u procijepu. Zatim, konstrukcije se oblikuju tako da ne zadržavaju vodu, da se lako prazne i održavaju te slično. Primjeri utjecaja oblikovanja konstrukcije na pojavu korozije dani su na slici 7.



Slika 7. Primjeri utjecaja oblikovanja konstrukcije na pojavu korozije [2]

Prilikom pozicioniranja opreme ili pogona, mora se voditi briga o utjecaju okoliša na konstrukciju. Važno je uzeti u obzir izloženost opreme vjetru i česticama u zraku. Mora se uzeti u obzir utjecaj mora, tj. utjecaj kapljica mora nošenih zrakom. Za opremu koja je izložena utjecajima korozije samo dio sezone, veliku važnost imaju i godišnja doba. Primjeri dobro i loše pozicionirane opreme i postrojenja dani su na slici 8.



Slika 8. Primjeri pozicioniranja opreme i postrojenja [2]

2.2. Primjena korozijski postojećih materijala

Jedan od najvažnijih zadataka konstruktora je izbor optimalnog konstrukcijskog materijala, pri čemu u obzir uzima ekonomske i tehničke kriterije koji utječu na ukupnu konkurentnost proizvoda. Pravilnim izborom materijala direktno se utječe na trajnost i sigurnost konstrukcije u različitim uvjetima eksploatacije. Jedan od najvažnijih kriterija odabira je korozijsko ponašanje materijala. Korozijski je postojaniji onaj materijal na kojemu u jednakim vanjskim uvjetima dolazi do manje intenzivnog razaranja na površini ili do neželjenih promjena mikrostrukture. Najraširenija kvantitativna metoda ispitivanja korozije je određivanje gubitka mase vaganjem uzoraka ili predmeta prije izlaganja agresivnoj sredini te nakon izlaganja i uklanjanja čvrstih produkata korozije (gravimetrijska metoda). Prosječna brzina korozije tada je definirana [2]:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{s \cdot t} \left[\frac{g}{m^2 \cdot d} \right] \quad (1)$$

$|\Delta m|$ – gubitak mase konstrukcijskog materijala

S – veličina površine koja se troši

t – vrijeme izlaganja agresivnim okolnostima u danima

Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase prikladno je za ispitivanje opće korozije koja zahvaća čitavu izloženu površinu materijala. U slučajevima kada korozijski proces ne napreduje ravnomjerno na površini metala, gubitak mase nije mjerodavan jer može biti jako malen, a da konstrukcija više nije upotrebljiva. Primjer toga je lokalna korozija koja napada samo neke dijelove površine metala i prodire u dubinu materijala. Zato se umjesto prosječne brzine korozije često primjenjuje brzina prodiranja korozije u konstrukcijski materijala [2]:

$$\bar{v}_p = \frac{\bar{h}}{t} = \frac{|\Delta V|}{S \cdot t} = \frac{|\Delta m|}{\rho \cdot S \cdot t} = \frac{\bar{v}}{\rho} \left[\frac{mm}{god} \right] \quad (2)$$

\bar{h} - dubina prodiranja

ρ – gustoća materijala

ΔV – gubitak volumena konstrukcijskog materijala

Zbog sve strožih zahtjeva na kvalitetu te za pouzdanost i trajnost dijelova, sklopova i postrojenja, odabir materijala je sve složeniji i odgovorniji zadatak konstruktora i tehnologa.

2.3. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijski oblik zaštite primjenjuje se za zaštitu uronjenih i ukopanih metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje premazima (npr. cjevovodi, lučka postrojenja, spremnici...). Vrlo često se koristi i kao sekundarna zaštita metala. Temeljne podatke za primjenu elektrokemijske metode zaštite daju Pourbaixovi dijagrami koji pokazuju ovisnost potencijala metala o pH vrijednostima vodenih otopina. Iz ovih se dijagrama može s termodinamičkog stajališta procijeniti područje korozije, imuniteta i pasivnosti.

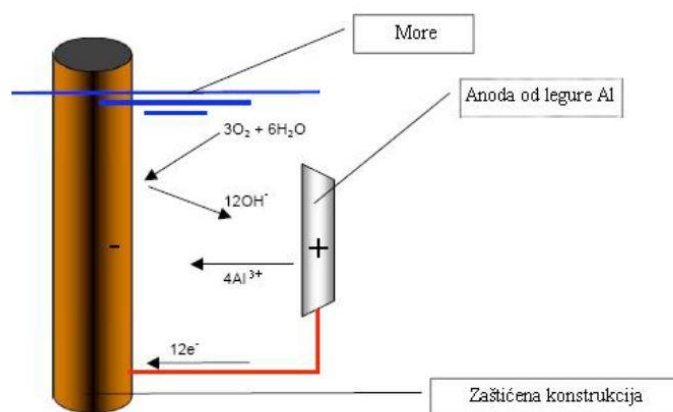
Ovisno o načinu polarizacije, elektrokemijska zaštita može biti katodna i anodna. Pri katodnoj zaštiti potencijal metala se snižava kako bi se doveo u imuno stanje, dok se pri anodnoj zaštiti potencijal metala povisuje kako bi se doveo u pasivno stanje.

2.3.1. Katodna zaštita

Postupak katodne zaštite materijala se temelji na privođenju elektrona metalu, bilo iz negativnoga pola istosmjernе struje (narinuta struja) bilo iz neplemenitijeg metala (žrtvovana anoda), sve dok potencijal objekta ne padne ispod zaštitne vrijednosti jednake ravnotežnom potencijalu anode korozijskog članka, čime nestaje afinitet za koroziju, tj. metal postaje imun [7]. Uz zaštitu premazima, katodna je zaštita najčešća metoda zaštite od korozije ukopanih i uronjenih konstrukcija. Najbolje rezultate daje u kombinaciji sa sustavima premaza u kojima zaštitni sloj prevlake odvaja materijal od okoline, a katodna zaštita mijenja vanjske čimbenike oštećivanja materijala smanjenjem pokretne sile korozijskih procesa [2].

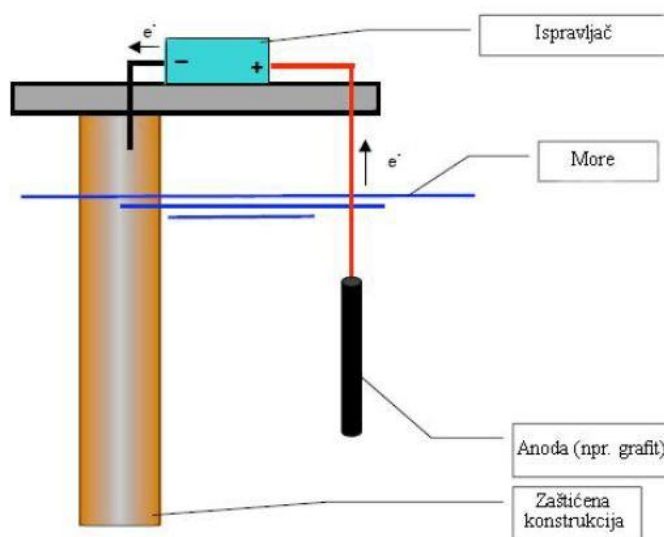
Kako bi se postigla djelotvorna zaštita čelika, konstrukcija se polarizira na vrijednosti elektrodnog potencijala koje se nalaze unutar intervala zaštitnih potencijala između $-1,05 < E < -0,8$ V (prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl u morskoj vodi). U teoriji i praksi je dokazano da iako je korozija zaustavljena, pri potencijalima negativnijim od -1,05 V, dolazi do prezaštićenosti konstrukcije. Prezaštićenost može imati za posljedicu nepotrebno veliku struju zaštite i trošenje anoda, pojavu vodikove krhkosti i oštećenje premaza koji su primijenjeni na konstrukciji [7].

Katodna zaštita žrtvovanom anodom (protektorska zaštita) provodi se spajanjem konstrukcije s neplemenitijim metalom u galvanski članak u kojemu je protektor anoda. Anoda se ionizacijom otapa tj. korodira, dajući katione i elektrone koji odlaze na štićenu konstrukciju. Za zaštitu čeličnih konstrukcija primjenjuju se protektori od Zn, Mg, Al i njihovih legura, a za zaštitu konstrukcija od bakra i Cu-legura rabe se protektori od gotovo čistog željeza.



Slika 9. Katodna zaštita žrtvovanom anodom [7]

Katodna zaštita narinutom strujom temelji se na privođenju elektrona metalu iz negativnog pola istosmjerne struje. Metal koji ima ulogu anode, u ovom slučaju ne mora imati niži potencijal od metala koji štiti, već prirodni polaritet mijena narinuta struja u zatvorenom strujnom krugu. Konstrukcija se preko regulatora/ispravljača (10-20 V) spaja na minus pol izvora struje, dok su na plus pol spojene pomoćne anode. Anode mogu biti topljive (potrošne) i netopljive (trajne). Potrošne anode su najčešće od konstrukcijskog ugljičnog čelika, a trajne se izrađuju od ferosilicija, grafita, ugljena, magnetita, nikla, olova, itd.



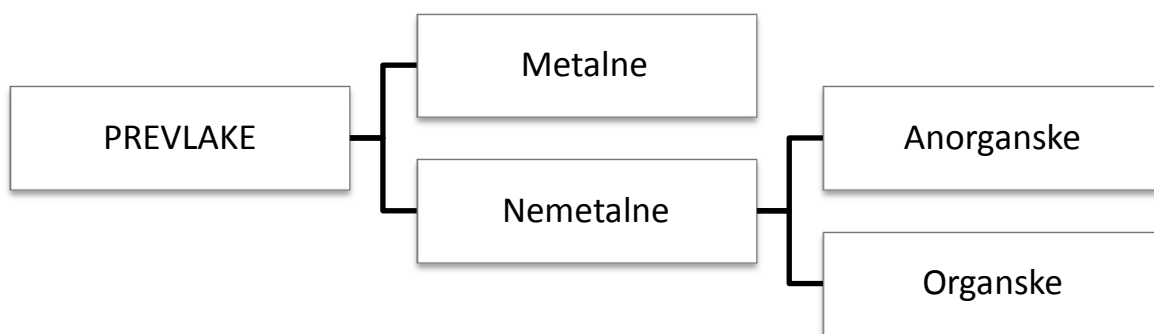
Slika 10. Katodna zaštita narinuta strujom [7]

2.3.2. Anodna zaštita

Anodna polarizacija metala u elektrolitu načelno ubrzava koroziju ionizacijom u katione jer oduzima metalu elektrone. Iznad određene vrijednosti potencijala u nekim sustavima metal/elektrolit gustoća korozijske struje opada za nekoliko redova veličine, tj. metal se pasivira, što znači da se može anodno zaštititi. U tom slučaju, anodna reakcija se ne zbiva jednostavnom ionizacijom nego tvorbom pasivnoga filma i njegovim vrlo sporim otapanjem [2]. Ovom metodom zaštićuju se nehrđajući čelici, titan i njegove legure, Cr-prevlake, Ni, Al i ugljični čelici u otopinama nitrata i sulfata. Anodna zaštita provodi se pomoću vanjskog izvora istosmjerne struje te katodnim protektorom. Mnogi se metali uz djelovanje elektrolita i kisika iz zraka samopasiviraju tako da anodna zaštita služi samo za održavanje pasivnoga stanja.

2.4. Zaštita prevlačenjem

Zaštitne prevlake su najrašireniji proizvodi za zaštitu od korozije. Prvenstveno služe kao barijera prema agresivnom mediju, ali se često rabe i za zaštitu od mehaničkog trošenja, zbog estetskih razloga ili pak za regeneraciju istrošenih predmeta. Unatoč malom udjelu u ukupnom volumenu cijele konstrukcije, imaju izrazit utjecaj na očuvanje konstrukcije te osiguravaju mogućnost neometane eksploatacije. Zaštitno djelovanje ovisi o vrsti i o debljini prevlake, o stupnju njezine kompaktnosti i o čvrstoći prijanjanja. Osim karakteristika same prevlake, na njezinu kvalitetu znatno utječe postupak nanošenja koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja [2]. Podjela prevlaka prikazana je na slici 11.



Slika 11. Podjela prevlaka

U zaštiti čeličnih konstrukcija najveću primjenu imaju organske prevlake.

2.4.1. *Zaštita metalnim prevlakama*

Metalne se prevlake nanose kada je uz antikorozivnu zaštitu važan metalni karakter površine, npr. radi čvrstoće i tvrdoće, otpornosti prema habanju, sjaja, toplinske ili električne vodljivosti itd. [7]. Metalne se prevlake na podlogu nanose fizikalnim ili kemijskim postupcima metalizacije ili platiranja, ovisno o tome događaju li se pri prevlačenju samo fizikalne promjene ili su prevlake produkt kemijskih reakcija [1]. Od raznih načina nanošenja metalnih prevlaka prilikom zaštite strojarskih konstrukcija najviše se primjenjuju postupci prevlačenja galvanizacijom, vrućim uranjanjem i prskanjem metala.

Galvanizacija (elektroplatiranje) je najrašireniji postupak nanošenja metalnih prevlaka na metalne i nemetalne obratke elektrolizom ionskih otopina, tj. elektrolita. Katoda je obradak izložen elektrolitu, a kao anoda se najčešće rabi čisti metal koji tvori metalnu prevlaku. Elektrolit sadržava metalne ione soli koja daje prevlaku. Galvanizacijom se nanose jednoslojne i višeslojne prevlake od metala, legura i kompozita (nikal, krom, bakar, srebro, zlato...). debljina prevlake varira od 0,1 μm do 1 mm. Postupak je ekonomičan, omogućuje spajanje metala različitih mehaničkih svojstava, visoku čistoću prevlake, niske temperature obrade i drugo. Problem stvaraju nejednolike debljine prevlaka na profiliranim površinama, slaba mikroraspodjela, mehaničke napetosti i galvanski piting koji izaziva poroznost tanjih prevlaka.

Metalne se prevlake mogu nanositi uranjanjem osnovnog metala u talinu pokrivnog metala. Pritom moraju biti ostvarena dva uvjeta: da osnovni metal ima mnogo više talište od pokrivnoga i da se oba metala legiraju, bilo međusobnim otapanjem bilo tvorbom intermetalnih spojeva [4]. U tu skupinu spadaju podloge od ugljičnog čelika, sivog lijeva, bakra i njegovih legura, prevlake od cinka, kositra, olova, aluminijske i dr. Na površini podloge u tijeku obradbe nastaje legura na kojoj pri vađenju zaostaje film taline koji se hlađenjem skrućuje. Ovako dobivene prevlake su deblje nego one dobivene postupkom galvanizacije. Nedostatak postupka vrućeg uranjanja je veliki gubitak rastaljenog metala i mogućnost izobličenja predmeta zbog visoke temperature pri obradi.

Česti postupak fizikalne metalizacije je vrućim prskanjem, tj. štrcanjem kapljica rastaljenog metala na podlogu („šopiranje“). Mlaz kapljica, stvoren brzom strujom zraka ili drugog plina, udara o podlogu, pri čemu se kapljice spljošte, naglo hlade i skrućuju tvoreći prevlaku. Prskanjem se mogu nanositi svi metali i legure, pa i mnogi nemetali. Postupak je primjenjiv za metalizaciju materijala i s visokim i s niskim talište.

2.4.2. *Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama*

Nemetalne anorganske prevlake nanose se fizikalnim ili kemijskim postupcima. Fizikalno se prevlake nanose izvana, tj. bez sudjelovanja podloge. Kemijski se prevlake najčešće oblikuju procesom u kojemu sudjeluje površina podloge. Površinski sloj metala se mijenja u novi sloj jednoga ili više oksida koji ima bolja antikorozivna svojstva. Tako dobiven sloj često čini dobru podlogu za daljnje nanošenje ostalih vrsta prevlaka. Različiti postupci i njihove glavne značajke prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Postupci nanošenja i glavne značajke nemetalnih anorganskih prevlaka [7]

POSTUPAK	PREVLAKA/PODLOGA	ZNAČAJKE POSTUPKA I SVOJSTVA PREVLAKE
EMAJLIRANJE	Alkalijsko-borosilikatno staklo / niskougljični čelik, sivi lijev, Al	skupi uređaji; lijepe, glatke, tvrde, ali krhke prevlake; korozijski otporne (osim u HF); na čeliku i Al do 0.2 mm; na sivom lijevu do 2 mm; za procesnu opremu deblje (višeslojno)
BRUNIRANJE	Fe_3O_4 (magnetit) / ugljični čelik	crna ili tamnosmeđa prevlaka, najčešće debela do 2 μm , porozna, upija svjetlo; bolje štiti impregnirana strojnim uljem; prikladno za optičke uređaje i vojnu opremu
ANODIZACIJA (ELOKSIRANJE)	Oksidni sloj na aluminiju (Al_2O_3)	skupa oprema; mogućnost regulacije debljine sloja (10-25 μm); prevlaka tvrda, krhka i ravnomjerna; moguće dekorativno bojenje vodenim otopinama
FOSFATIRANJE	Netopljivi metalni fosfati/ čelik, Zn i Al	nestabilne otopine; sive prevlake; lako fosfatiranje (<1 μm) izvrsna priprema za ličenje; teško fosfatiranje (>3 μm) uz maziva protiv korozije i abrazije; prevlake čvrsto prijanjaju
KROMATIRANJE	Kromati Zn, Cd, Cr i Mg / prevlake Zn i Cd, Mg-legure	na Zn i Cd bezbojni, žuti i zeleni filmovi (0.1-1 μm); na Mg-legurama kemijski do 5 μm , anodno do 20 μm ; štiti od atmosferske korozije
PATINIRANJE	Smjese hidroksida teških metala s karbonatima, sulfatima...	dekorativno - zaštitni učinak; zeleni, smeđi i sivi slojevi

2.4.3. Zaštita organskim prevlakama

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama jedan je od najraširenijih postupaka u tehnici. Čak $\frac{3}{4}$ ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama. Za neke površine to je nezamjenjiv način zaštite. Organskim prevlakama se smatraju sve one koje čini kompaktnima organska tvar tvorbom opne. Takvi se slojevi dobiju nanošenjem organskih premaznih sredstava, uobičajenim podmazivanjem, plastifikacijom, gumiranjem i bitumenizacijom [2].

Svi premazi sadrže vezivo, koje čini opnu prevlake, i otapalo/razrjeđivač koji obično otapa vezivo i regulira viskoznost. Uz osnovne komponente, premazi mogu sadržavati različite netopljive praškove i dodatke. U tablici 3 navedene su osnovne komponente premaza.

Tablica 3. Osnovne komponente premaza

KOMPONENTE PREMAZA	vezivo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Neisparljivi dio medija boje ▪ Povezuju sve komponente premaznog sredstva ▪ Stvaraju tvrdi zaštitni sloj ▪ Sušiva ulja, smole, derivati celuloze...
	otapalo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hlapivi organski spojevi u kojima se vezivo otapa ▪ Ne dolazi do kemijskih promjena ▪ Za postizanje određene viskoznosti ▪ Ugljikovodici, alkoholi, esteri, ketoni
	pigmenti	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Organske ili anorganske, obojene ili neobojene, netopljive čestice u obliku praha, paste ili vlakana ▪ Neprozirnost i obojenje naliča, poboljšava zaštitno djelovanje, otpornost na svjetlo, mehanička svojstva
	punilo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bijele ili slabo obojene, netopljive anorganske tvari ▪ Poboljšavaju mehanička svojstva, mazivost, svojstva tečenja ▪ Reguliranje sjaja, poboljšanje barijernih svojstva
	aditivi	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mali udio u premazu, značajan utjecaj na svojstva ▪ Za sprječavanje nedostataka u premazima (pjena, sedimentacija...) ili za davanje specifičnih svojstava (klizavost, svjetlostabilnost...)

Premazi se mogu klasificirati prema različitim kriterijima (prema sastavu, osnovnoj namjeni, izgledu, sastojcima koji se miješaju i dr.), a s tehničkog gledišta najčešće se gleda prema mehanizmu sušenja. Tako razlikujemo fizikalno sušene premaze koji se formiraju hlapljenjem otapala i kemijski sušene premaze koji nastaju hlapljenjem organskog ili vodenog otapala i reakcijom kisika i veziva stvaraju konačni film.

Premazi se intenzivno usavršavaju kako bi se smanjio njihov štetni utjecaj na okoliš i istodobno zadržala potrebna zaštitna svojstva.

2.5. Zaštita inhibitorima korozije

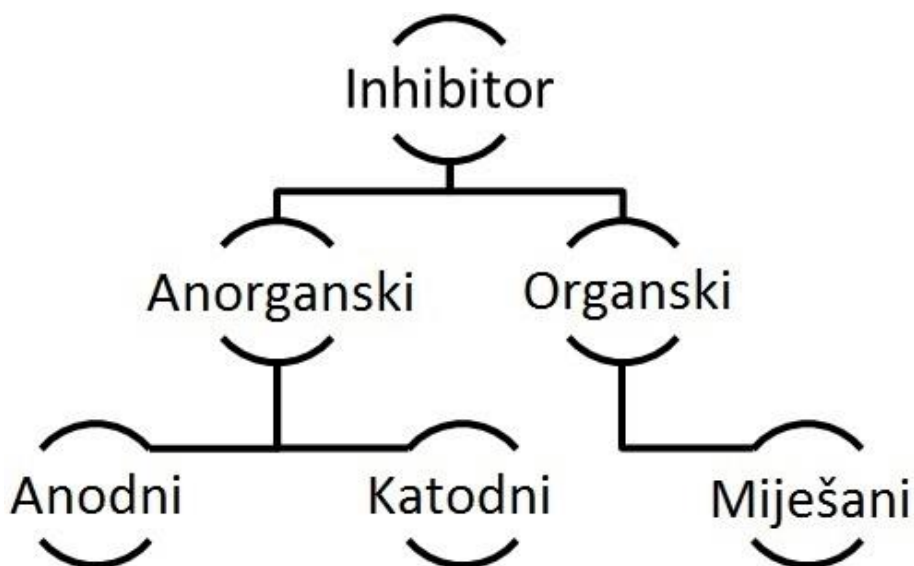
Korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu se u praksi vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari organskog ili anorganskog podrijetla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0,1 mm/god) [2]. Rabe se za kočenje korozije metala u elektrolitima i vlažnim plinovima te u ugljikovodičnim kapljevina (npr. maziva).

Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a po pravilu se radi o stvaranju barijere (tankoga filma ili sloja korozijskih produkata) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti [2].

Najčešća podjela inhibitora je prema načinu njihova djelovanja na:

- Anodne
- Katodne
- Miješane (anodno-katodne).

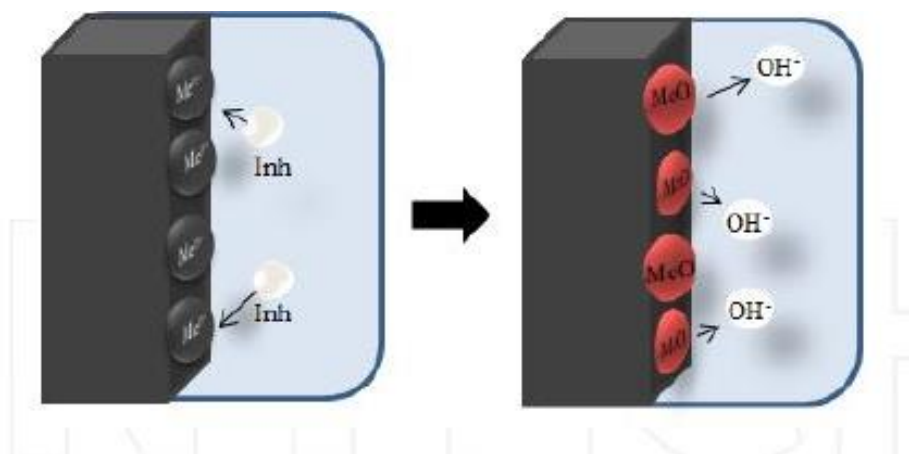
Postoji još niz različitih podjela inhibitora, što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Klasifikacija korozijskih inhibitora [8]

2.5.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori koče ionizaciju metala, tj. blokiraju anodnu reakciju i potiču prirodnu pasivaciju metalne površine. Pritom reagiraju s korozijskim produktom, koji je u početku formiran, stvarajući netopivi film na površini metala. Na anodi nastaju metalni ioni Me^+ koji reagiraju s OH^- ionima nastalih hidrolizom inhibitora, čime dolazi do stvaranja filma na površini metala (slika 13.).

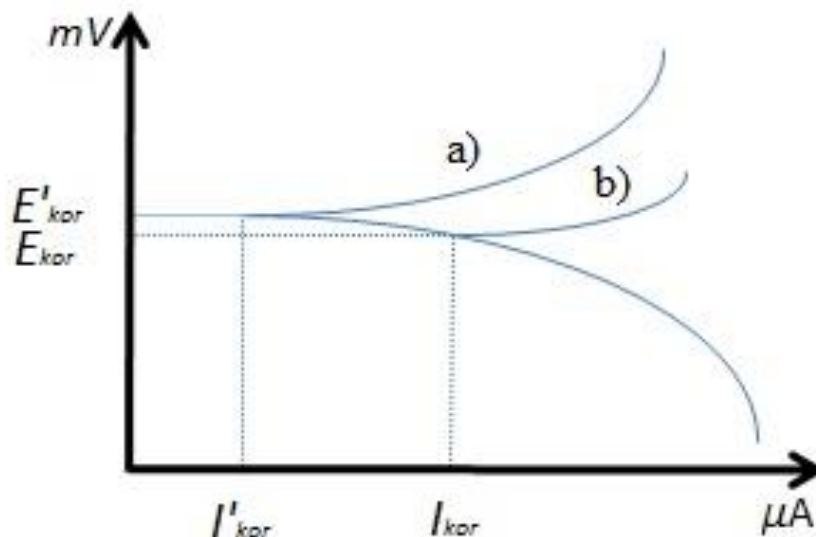


Slika 13. Mehanizam djelovanja anodnih inhibitora [9]

Prilikom upotrebe anodnih inhibitora velika pažnja se mora posvetiti određivanju njihove koncentracije. Uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu površinu metala, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu površinu, što izaziva rupičastu koroziju. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive soli oksidativnih aniona kakvi su kromati (CrO_4^{2-}), nitriti (NO_2^-), molibdati (MoO_4^{2-}), volframati (WO_4^{2-}) i vanadati (VO_3^-) koji u otopinama pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje (snažno kočenje procesa korozije = spora korozija) [2].

U skupinu anodnih inhibitora ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Među tim se inhibitorima ističe vodeno staklo (Na-silikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [2].

Na slici 14 prikazan je polarizacijski dijagram gdje je vidljiv utjecaj inhibitora na anodnu reakciju. Primjenom anodnog inhibitora u otopini povisuje se korozijski potencijal dok se korozijska struja smanjuje. Anodni inhibitori smanjuju aktivnu površinu anodnih dijelova metala i time povećavaju sklonost metala pasiviranju.

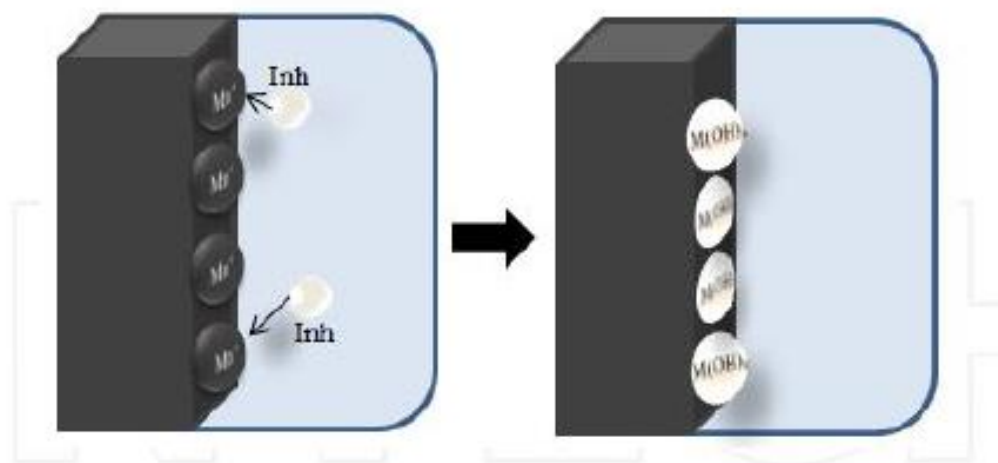


Slika 14. Potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini: (a) s anodnim inhibitorom, (b) bez inhibitora [9]

2.5.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte [2]. Zbog lužnatosti ovakvih inhibitora, oslobađaju se metalni ioni Me^+ koji zatim tvore netopive spojeve koji se selektivno talože na katodnim mjestima. Time na površini metala nastaje film koji ograničava difuziju reduksijskih elemenata na tom području (kisik, vodik). Mehanizam djelovanja je prikazan na slici 15.

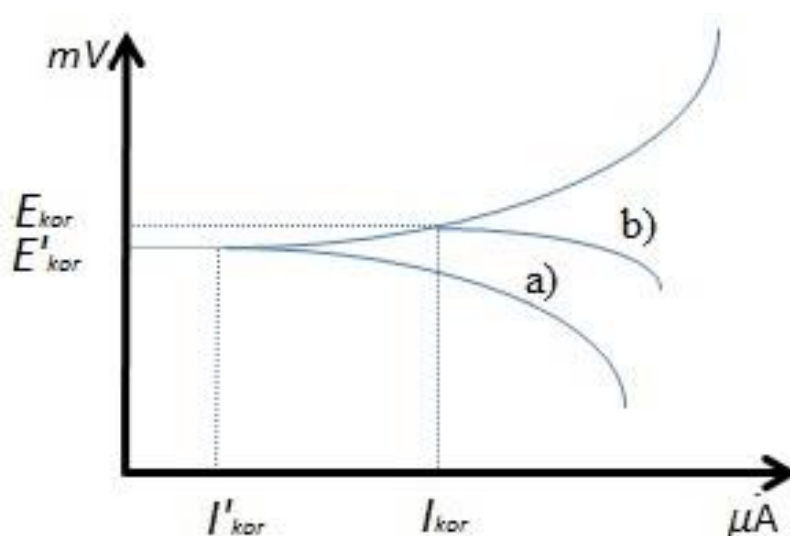
Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [2].



Slika 15. Mehanizam djelovanja katodnih inhibitora [9]

Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). Neki od tih inhibitora povećavaju opasnost od vodikove bolesti čelika jer usporavaju pretvorbu $2H \rightarrow H_2$.

U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli.

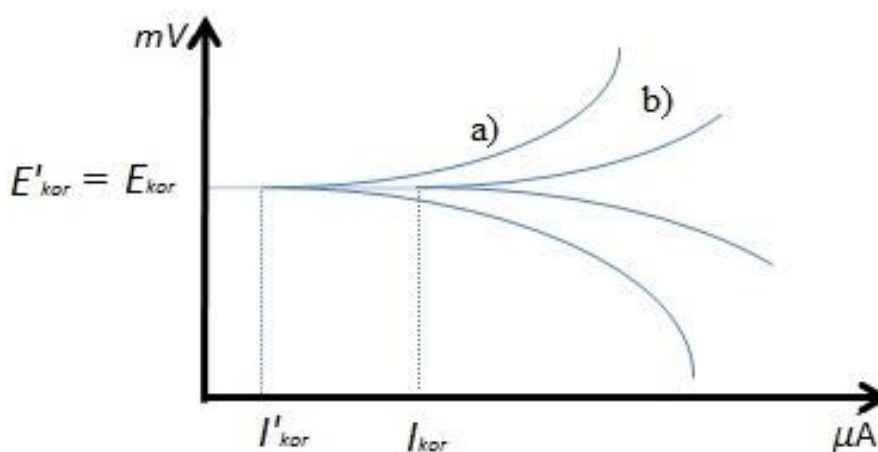


Slika 16. Potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini: (a) s katodnim inhibitorom, (b) bez inhibitora [9]

Na slici 16 prikazan je polarizacijski dijagram metala u otopini s katodnim inhibitorom. Primjenom katodnih inhibitora korozijski potencijal se pomiče prema negativnijim vrijednostima te se istovremeno smanjuje korozijska struja.

2.5.3. Mješoviti inhibitori

Većinu anodno-katodnih inhibitora čine organski spojevi koji teže gomilanju na metalnoj površini, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori, ili višemolekulskih [1, 2]. Monomolekulsko gomilanje može biti fizikalno (adsorpcija) ili kemijsko uz tvorbu spojeva (kemisorpcija). Fizikalna adsorpcija obično je reverzibilna i višeslojna, a kemijska ireverzibilna i monoslojna. Također, takvi filmovi mogu biti hidrofilni ili hidrofobni. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi [2]. Najveći se stupnjevi inhibicije postižu sa sumpornim i fosforinim spojevima, ali su oni otrovniji od ostalih, pa ih treba oprezno rabiti [1].



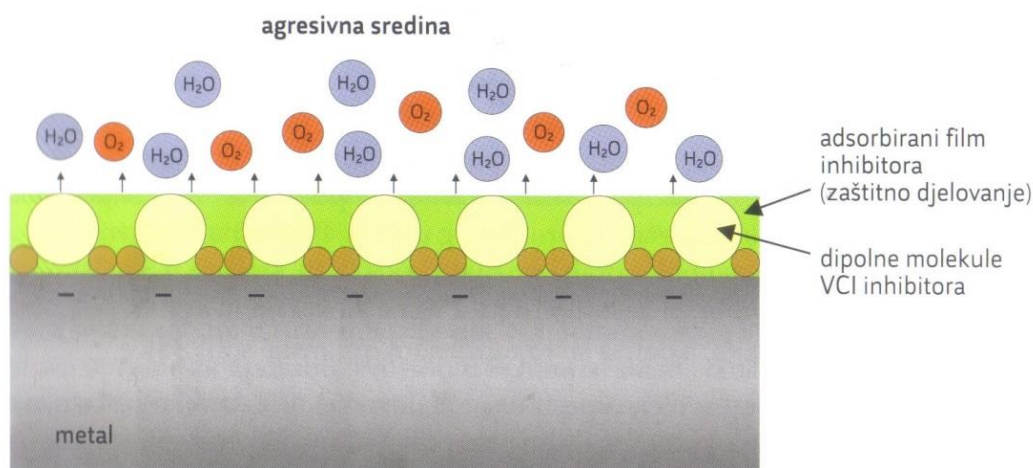
Slika 17. Potenciostatski polarizacijski dijagram metala u otopini: (a) s mješanim inhibitorom, (b) bez inhibitora [9]

Na slici 17 iz polarizacijskog dijagrama metala vidljiv je utjecaj mješovitog inhibitora. Primjenom mješovitog inhibitora korozijski potencijal ostaje isti, ali dolazi do smanjenja korozijske struje.

2.5.4. Hlapivi inhibitori korozije

Posebnu skupinu inhibitora koji štite metale od atmosferske korozije čine hlapivi inhibitori korozije (VCI, engl. *Volatile Corrosion Inhibitor*). To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju (izravno isparavanje iz čvrste faze) i učine nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin [2]. Tlak se kreće od 0,01 do 100 Pa, što omogućuje adsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora prikazan je na slici 18. Pri dodiru s metalnom površinom para VCI-ja se kondenzira u tanki monomolekulski film koji putem ionskog djelovanja štiti metal. Te su molekule organskih inhibitora korozije dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za površinu, a negativni je dio okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik iz okoline. Nastali se adsorbirani film održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare [2].

Hlapivi inhibitori korozije se rabe u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno spužvaste tvari (najčešće poliplasti). Ovdje spadaju amini i njihove soli s inhibitorskim anionima, i to nitritima, benzoatima, karboksilatima ili karbonatima [1, 2].



Slika 18. Mehanizam djelovanja hlapivih inhibitora korozije [2]

2.5.5. *Inhibitorske smjese*

U praksi je vrlo raširena primjena inhibitorskih smjesa jer dva ili više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije miješanjem inhibitora. Taj se učinak javlja pri inhibiciji pitke vode smjesom vapnenog mlijeka s polifosfatima ili s vodenim staklom, odnosno pri inhibiciji rashladne i ogrjevnice vode polifosfatima i vodenim staklom, odnosno boratima, kromatima i nitritima [1]. Ovaj tip inhibitora se primjenjuje i u industrijskim rashladnim otopenama, mazivima, gorivima te u sredstvima za hlađenje i podmazivanje pri obradi odvajanjem čestica i plastičnoj deformaciji.

2.5.6. *Djelotvornost inhibitora*

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporenja (retardacije) f_u definiranim kao [2]:

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \quad (3)$$

Odnosno stupnjem inhibicije jednakim:

$$\eta_i = \frac{(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i}{(v_{kor})_{ni}} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom. Obično se traži da η_i bude 80-98%, što odgovara f_u između 5 i 50 (tj. toliko puta inhibitor usporava proces korozije) [2].

2.5.7. *Primjena inhibitora*

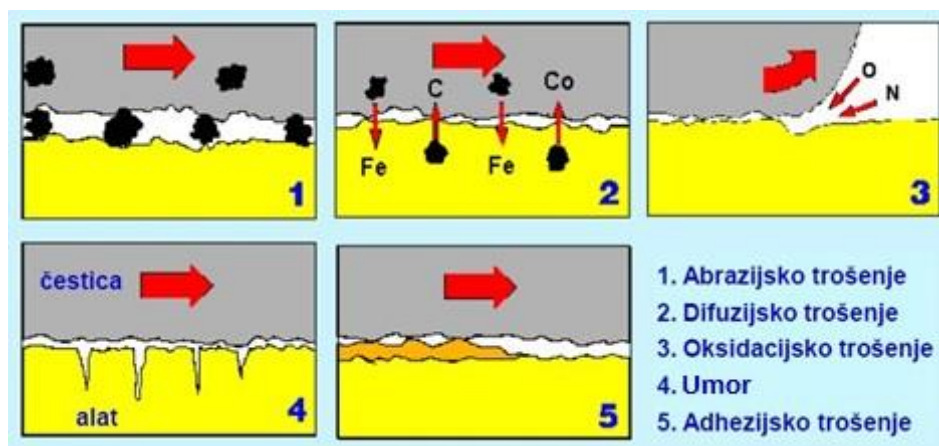
Primjena se inhibitora potvrdila na mnogim tehničkim područjima gdje se druge metode zaštite od korozije nisu pokazale uspješnim. Oni se koriste u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrivanju metalnih predmeta, za zaštitu različite opreme i strojeva tijekom transporta itd., čime se postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad. Osnovna prednost primjene inhibitora pred drugim metodama zaštite je vrlo jednostavna montaža, konstantnost električnih i mehaničkih svojstava, te samoobnavljanje zaštitnog djelovanja tijekom eksploatacije ili mirovanja navedenih elemenata [2].



Slika 19. Različite primjene inhibitora korozije: (a) zaštita električnih komponenti, (b) zaštita brodske konstrukcije, (c) primjena inhibitora u sredstvima za hlađenje, ispiranje i podmazivanje

3. PROCES KOROZIJE PRI OBRADI ODVAJANJEM ČESTICA

Obrada odvajanjem čestica jedna je od najvažnijih proizvodnih tehnologija u industriji kojom se od početnog volumena odstranjuje određena količina materijala i time formira gotovi izradak. Glavni cilj obrade odvajanjem čestica je dobiti kvalitetan proizvod u što kraćem vremenskom roku. Kako bi se ispunio zadani zahtjev, proces obrade se poboljšava optimiranjem ulaznih parametara (brzina rezanja, posmak, dubina rezanja). Povećavanjem vrijednosti ulaznih parametara postiže se veća produktivnost, ali dolazi do povećanog stvaranja topline. Također, tijekom procesa obrade alat je izložen opterećenjima koji uz toplinu uzrokuju proces trošenja oštrice reznog alata. Trošenjem se smanjuje radni vijek alata, smanjuje se kvaliteta obrađene površine i time povećavaju ukupni troškovi proizvodnje. Mehanizmi trošenja alata prikazani su na slici 20.



Slika 20. Mehanizmi trošenja alata [10]

Konstruktivski materijali su podložni štetnim promjenama koje smanjuju njihovu uporabnu vrijednost, od trenutka njihovog dopremanja do kraja radnog vijeka. Najštetniji proces razaranja je korozija koja pretvara materijal u drugu tvar. Korozija se javlja na obratku, ali i na alatu zbog karbida (sastavni dijelovi materijala alata) koji predstavljaju mikrokatode, a osnova alata (najčešće od kobalta) mikroanode. Ovakva struktura čini velik broj mikrogalvanskih elemenata čiji se mehanizam pojačava na povišenim temperaturama te u kontaktu s odgovarajućim elektrolitima [11]. Iz tog razloga, antikorozivna zaštita se mora provoditi tijekom i nakon obrade. Na slici 21 prikazana je pojava korozijskih produkata gotovih izradaka u skladištu.



Slika 21. Korozijski uskladištenih proizvoda

Kako bi se povećala proizvodnost svake operacije obrade te povećala točnost i kvaliteta obrađene površine upotrebljavaju se sredstva za hlađenje, ispiranje i podmazivanje („SHIP“). Takva sredstva, uz hlađenje i podmazivanje alata i obradaka pri obradi, pružaju dobru biorazgradivost i antikorozivnu zaštitu. Antikorozivna karakteristika sredstava značajna je kod grubih obrada gdje je glavni zadatak hlađenje.

3.1. SHIP – sredstvo hlađenja, ispiranja i podmazivanja

Glavna svrha sredstava za hlađenje i podmazivanje je odvođenje topline razvijene u zoni rezanja i smanjenje trenja između alata i obratka. Omogućuju visoke brzine rezanja i malu otpornost rezanju sa zadovoljavajućim vijekom trajanja alata i traženom kvalitetom površine. Njihove tehnološke funkcije su sljedeće [10]:

- Podmazivanje površina
- Hlađenje alata i obratka
- Odvođenje (ispiranje) odvojenih čestica i prašine s alata i obratka
- Smanjenje sila rezanja
- Kemijska zaštita obrađene površine od štetnog djelovanja okoline uz antikorozivnu zaštitu.

Sredstva za hlađenje i podmazivanje su svrstana u tri grupe: uljne emulzije, kemijske smjese, čista rezna ulja. Izbor SHIP-a ovisi o više faktora od kojih su najznačajniji materijal obratka, materijal alata, vrsta i uvjeti obrade te parametri obrade.

U pogledu antikorozivne zaštite, važno je obratiti pažnju na vrstu, sastav i koncentraciju sredstava za hlađenje. Nema opasnosti od korozije u slučajevima kada se koriste čista mineralna ulja i komandirana biljna ulja. Ukoliko se ona aktiviraju različitim dodacima, ovisno o sastavu i tehnologiji obrade, mogu postati uzročnikom korozije. Opasnost od korozije je veća prilikom primjene vodenih rastvora i emulzija. Takva sredstva sadrže do 85 - 99 % vode zbog čega je potrebno prilikom primjene kontrolirati njihov sastav i svojstva. Povećavanjem koncentracije emulzije korodirajuće djelovanje vode se smanjuje.

Kemijska zaštita obradaka nije glavni oblik antikorozivne zaštite gotovog proizvoda, već je namijenjena zaštiti komada u proizvodnji, na skladištu, pri transportu i slično. SHIP koji se danas upotrebljava sadrži inhibitore korozije koji smanjuju korozijsko djelovanje agresivnih komponenti u mediju. Djelovanje inhibitora najviše ovisi o koncentraciji, ali i o vrsti metala koji se štiti, okolini u kojoj se metal nalazi i uvjetima okoline (temperatura, tlak...) te samoj vrsti inhibitora.

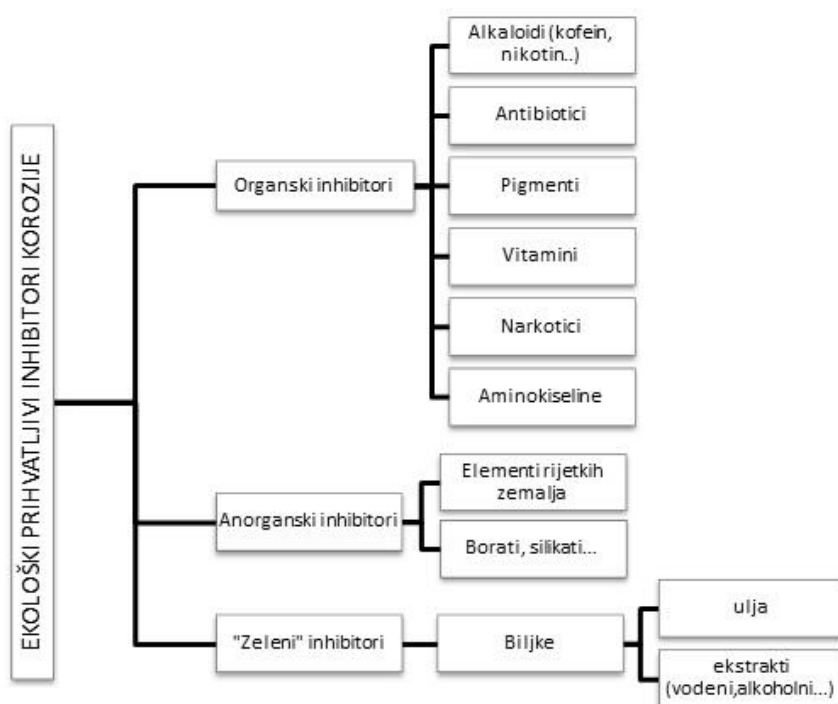
U tablici 4 navedene su različite vrste sredstava za hlađenje, ispiranje i podmazivanje i njihova primjena.

Tablica 4. SHIP - sastav i primjena [8]

Sredstvo	Vrsta	Mineralna ulja	Biocidi	Nitridi	Inhibitori	Primjena
1	polusintetska tekućina	+	+	-	+	za obradu željeznih legura
2	biorazgradiva tekućina na bazi biljnih ulja	-	+	-	+	kod teških uvjeta glodanja, savijanja, bušenja, tokarenja
3	polusintetska tekućina na bazi esterskih ulja	-	+	-	+	za obradu aluminija i čelika
4	polisintetska tekućina	+	+	-	+	za obradu lijevanog željeza i niskolegiranog čelika
5	potpuno sintetska tekućina	-	+	-	+	za tešku obradu i obradu bušenjem, za rad sa visokim brzinama rezanja i velikim posmacima

3.2. Primjena inhibitora korozije u SHIP-u

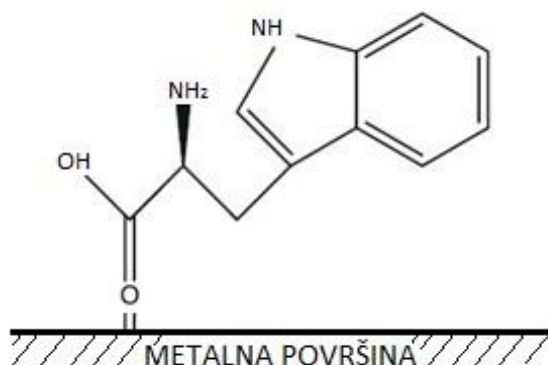
Primjena inhibitora korozije pokazala se prigodnom u raznim tehnološkim područjima gdje se druge metode antikorozivne zaštite nisu pokazale uspješnima. Primjena SHIPA-a s inhibitorima korozije eliminira potrebu za dodatnom privremenom antikorozivnom zaštitom čime se postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetan rad. Godinama su u primjeni bili organski sintetizirani inhibitori koji mogu uzrokovati zdravstvene i ekološke probleme. Iz tih razloga danas se sve više koriste „zeleni inhibitori“ prihvatljivi za okoliš i ljudsko zdravlje poput tanina, prirodnih polimera, ekstrakata biljaka i različitih aminokiselina. Podjela ekološki prihvatljivih inhibitora korozije prikazana je na slici 22.



Slika 22. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije [16]

Aminokiseline su netoksične, relativno jeftine i moguće je proizvesti otopine čistoće veće od 99%. To su molekule koje u svojoj strukturi sadrže jednu karboksilnu ($-\text{COOH}$) i jednu amino ($-\text{NH}$) skupinu, obično vezane na isti atom ugljika. Ovisno o strukturi, razlikuje se 20 različitih aminokiselina. Organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže dušik, sumpor i atome kisika pokazuju veliku djelotvornost kao inhibitori korozije. Analizom strukture molekule L-triptofana zaključeno je da postoji mogućnost primjene te aminokiseline kao kvalitetnog inhibitora korozije [12, 13].

L-triptofan je esencijalna aminokiselina u ljudskom organizmu koja se dobiva iz ishrane jer ju organizam ne može sam sintetizirati. Njezina molekularna struktura sastoji se od indolnog prstena na koji su vezani atomi dušika i kisika (slika 23). Navedeni spojevi sprječavaju proces korozije adsorpcijom ili formiranjem zaštitnog sloja na površini metala.



Slika 23. Molekularna struktura L-triptofana [12]

Provedbom kemijskih i elektrokemijskih ispitivanja dokazano je da L-triptofan pokazuje zaštitno djelovanje na čelik i bakar u kiselim otopinama. Također je utvrđeno da djelotvornost inhibitora ovisi o pH vrijednosti elektrolita i njegovoj temperaturi. L-triptofan se pokazao kao ekološki prihvatljiv inhibitor korozije, ali su potrebna daljnja istraživanja kako bi se utvrdio njegov učinak (anodni ili katodni) i analiziralo njegovo djelovanje na druge materijale [12, 13].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje utjecaja inhibitora korozije u emulzijama za strojnu obradu na korozijsku postojanost ugljičnog čelika oznake ISO C10. U eksperimentu je korišten koncentrat BECHEM AVANTIN 402, proizvođača Carl Bechem (Njemačka) te obična vodovodna voda sobne temperature. Ispitivanja su provedena sa različitim koncentracijama inhibitora korozije L-triptofana i VpCI-645.

Provedena su ispitivanja na 12 uzoraka. Ispitivanja su se provodila u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na sobnoj temperaturi (22 ± 2) °C. Elektrokemijskim ispitivanjem provedenim na uzorcima određeni su korozijski potencijal (E_{kor}), polarizacijski otpor (R_p), korozijska struja (I_{kor}) te brzina korozije (v_{kor}). Na temelju dobivenih rezultata određena je djelotvornost zaštite. Mjerenja su provedena u elektrokemijskoj ćeliji u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) standardnog elektronskog potencijala od +0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi.

Cilj ispitivanja bio je istražiti djelotvornost „zelenog“ inhibitora korozije L-triptofana te usporediti s ekološki prihvatljivim komercijalnim inhibitorom VpCI-645.

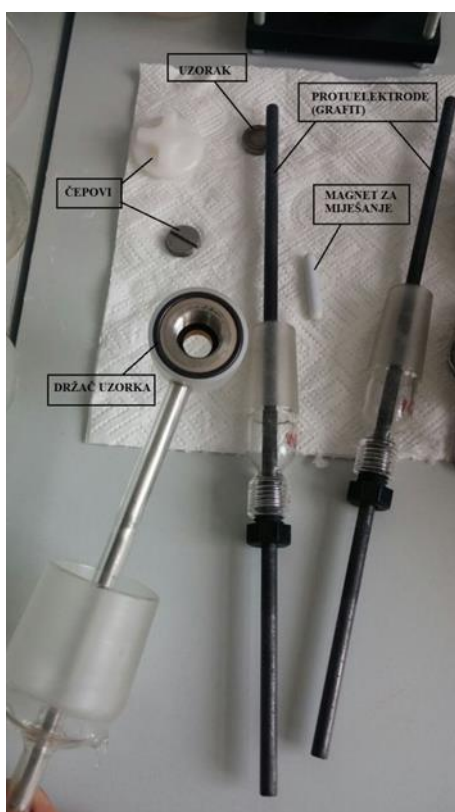
4.1. Materijal i metode

Prije ispitivanja provedena je priprema uzoraka. Kao uzorci koristili su se valjčići od ugljičnog čelika koji su prvo brušeni na gradaciju 600 i zatim polirani. Nakon pripreme, uzorci su stavljeni u držač, stegnuti pomoću metalnog i brtvenog čepa te je po potrebi držač još omatan parafilmskom trakom. Držač uzoraka olakšava rukovanje uzorkom i ograničava djelovanje elektrolita na metalnu površinu veličine 1 cm^2 . Čepovi i parafilm služe za izolaciju preostale površine uzorka od utjecaja elektrolita i time se kontroliraju uvjeti ispitivanja. Nakon učvršćivanja uzorka u držač potrebno ga je prije uranjanja u elektrolit odmastiti. Odmašćivanje je provedeno pomoću etanola i zatim se uzorak ispirao u destiliranoj vodi. Držač uzoraka i potrebni dijelovi prikazani su na slici 24.

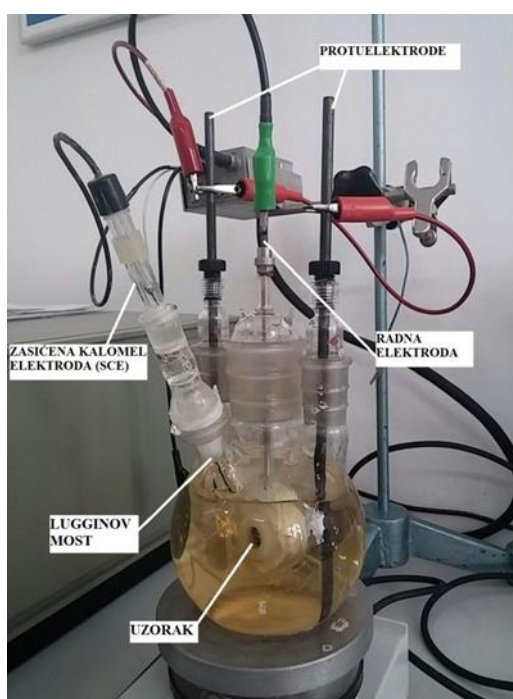
Elektrokemijska ispitivanja provedena su u elektrokemijskoj ćeliji. Ćelija je stakleni reaktor s dvostrukim stijenkama koje omogućuju termostatanje sadržaja reaktora tijekom mjerenja. U ćeliju se pozicioniraju držač s uzorkom, dvije protuelektrode i referentna elektroda, sve uronjeno u elektrolit. Protuelektrode ili pomoćne elektrode napravljene su od grafita i služe za zatvaranje strujnog kruga. Držač s uzorkom čini radnu elektrodu. Referentna elektroda u ovom slučaju je zasićena kalomel elektroda (*Saturated calomel electrode*, SCE) i

koristi se za određivanje potencijala radne elektrode. Njezin standardni potencijal je poznat i iznosi $+0.242\text{V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Čuva se uronjena u zasićenu otopinu kalijevog klorida te zbog toga nije uronjena direktno u elektrolit već preko Lugginovog mosta. Elektrokemijska ćelija prikazana je na slici 25.

Sva elektrokemijska mjerenja provode se pomoću uređaja Potentiostat/Galvanostat Model 273 EG&E na koji su spojeni elektrokemijska ćelija i računalo. Mjerenja su kontrolirana u računalnom programu SoftCorr III. Elektrokemijska mjerenja se izvode prema ASTM G 59-91, ASTM G 102-89, ASTM G 15-93 i ASTM G 3-89 standardima.



Slika 24. Držac uzoraka



Slika 25. Elektrokemijska ćelija

Ispitivanja su provedena u različitim elektrolitima. Uzorci su ispitivani u 5% -tnoj emulziji, 2% -tnoj emulziji i vodovodnoj vodi kojima su dodavane različite koncentracije inhibitora korozije. Zbog slabe topljivosti određena količina L-triptofana se prvo otapala u maloj količini etanola, zatim miješala pomoću magneta i miješalice te u tom obliku dodavala u elektrolit. Prilikom upotrebe inhibitora VpCI-645, zbog njegovih svojstava, prethodno otapanje nije bilo potrebno.

Emulzija za strojnu obradu BECHEM AVANTIN 402 je vodotopivo rashladno sredstvo s dobrim antikorozivnim svojstvima. Ne sadrži mineralna ulja te je zato ekološki prihvatljiv.

Najčešće se koristi pri obradama odvajanjem čestica čelika i legura, brušenju vratila i pri valjanju navoja [14].

Voda ima izrazito svojstvo hlađenja i ekološki je prihvatljiva, ali znatno povećava opasnost od korozije (npr. razvoj mikroorganizama) te se iz tog razloga rijetko upotrebljava u tu svrhu.

U obje tekućine dodavane su različite koncentracije inhibitora, prvo L-triptofana i zatim VpCI-645. Promatrao se utjecaj koncentracije inhibitora korozije na korozijsku postojanost ugljičnog čelika.

L-triptofan je nabavljen u obliku kapsula od 500 mg koje u svom sastavu osim aminokiseline sadrže dodatke (želatina, brašno smeđe riže...). Zbog njegove molekularne strukture, moguće ga je koristiti kao ekološki prihvatljiv inhibitor korozije.

Inhibitor VpCI-645, proizvođač Cortec Corporation, je neotrovan, biorazgradiv koncentrat koji štiti željezne i obojene metale u korozivnim otopinama koje sadrže kloride. Proizvod je prvenstveno dizajniran za antikorozivnu zaštitu metala u vodenim otopinama. Njegova glavna značajka je visoka razina učinkovitosti već pri vrlo niskim koncentracijama [15].

Nakon pripreme uzoraka i različitih elektrolita provedena su elektrokemijska ispitivanja. Mjereni su opći parametri korozije snimanjem krivulja korozijskog potencijala u ovisnosti o vremenu, snimanjem krivulja linearne polarizacije i snimanjem Tafelovih krivulja.

4.2. Elektrokemijska ispitivanja istosmjernom strujom

Prema standardima ASTM G 59-91, ASTM G 102-89, ASTM G 15-93 i ASTM G 3-89 određuju se parametri procesa opće korozije:

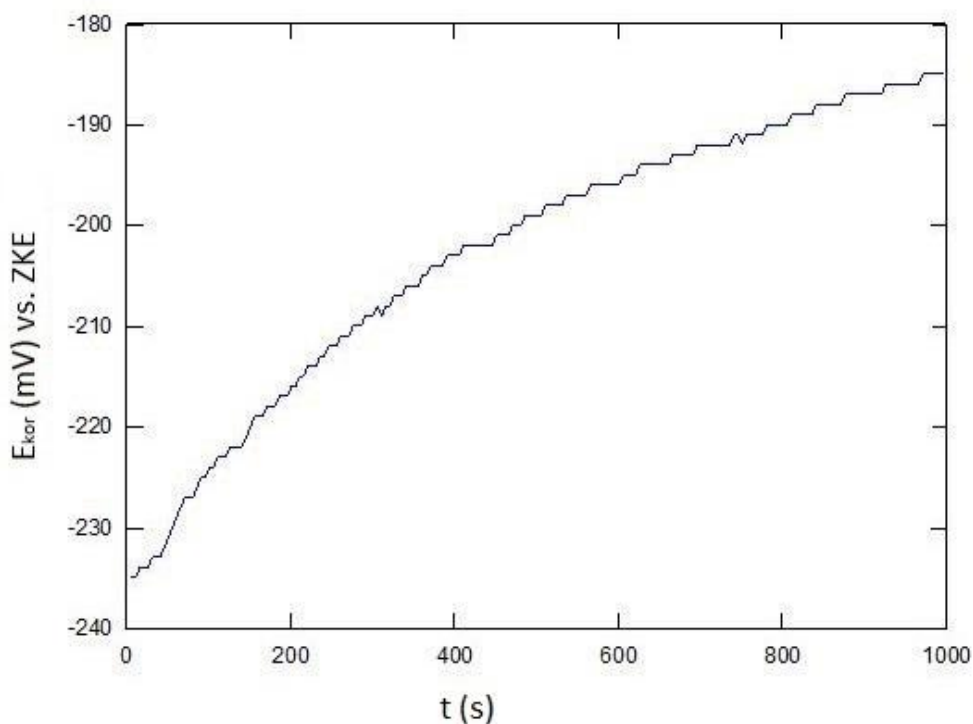
- Ovisnost korozijskog potencijala E_{kor} o vremenu
- Polarizacijski otpor R_p
- Nagib linearnih dijelova Tafelovih krivulja β_A i β_K
- Korozijska jakost struje i_{kor}
- Brzina struje v_{kor} i drugi.

Cilj ispitivanja bio je utvrditi djelotvornost zaštite ugljičnog čelika primjenom inhibitora korozije u različitim medijima. Nakon prikupljanja potrebnih podataka provedena je njihova analiza.

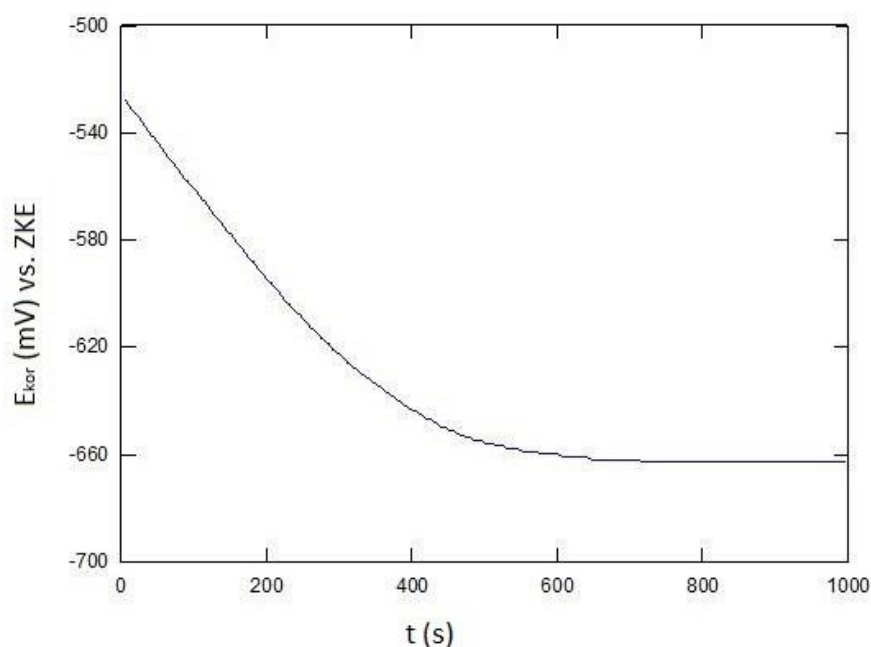
4.2.1. Ovisnost korozijskog potencijala o vremenu E_{kor}

Za svaki uzorak je prvo provedeno ispitivanje ovisnosti korozijskog potencijala o vremenu. Korozijski potencijal ili potencijal otvorenog strujnog kruga određuje se tako da se strujni krug između radne elektrode i protuelektrode drži otvorenim te se mjeri razlika potencijala između radne i referentne elektrode u vremenu od 1000 sekundi. Držanjem strujnog kruga otvorenim na radnoj elektrodi ne dolazi do nastanka elektrokemijske reakcije. Vrijednost korozijskog potencijala je jedinstvena za svaki sustav metal – elektrolit.

Kao elektrolit koristilo se 600 ml 2%-tne emulzije, 5%-tne emulzije i vodovodne vode, kojima su zatim dodavane različite koncentracije inhibitora. Prva ispitivanja su provedena u otopinama bez koncentracije inhibitora kako bi se mogao pratiti utjecaj promjene koncentracije na uzorak. Tijekom ispitivanja prate se promjene vrijednosti potencijala. Pozitivne vrijednosti potencijala ukazuju na stabilnost elektrode, a negativne vrijednosti ukazuju na nestabilnost tj. dolazi do otapanja materijala uzorka (korozijske). Ako se vrijednosti potencijala mijenjaju od negativnog prema pozitivnijem, znači da dolazi do spontane pasivacije uzorka. Na slikama 26 – 29 dan je prikaz dijagrama korozijskih potencijala u 2% -tnoj emulziji i vodovodnoj vodi, bez i s koncentracijom inhibitora.

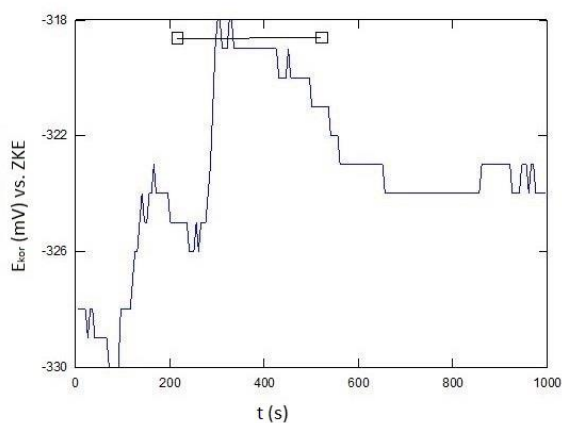


Slika 25. Dijagram korozijskog potencijala uzorka bez koncentracije inhibitora u 2% -tnoj emulziji

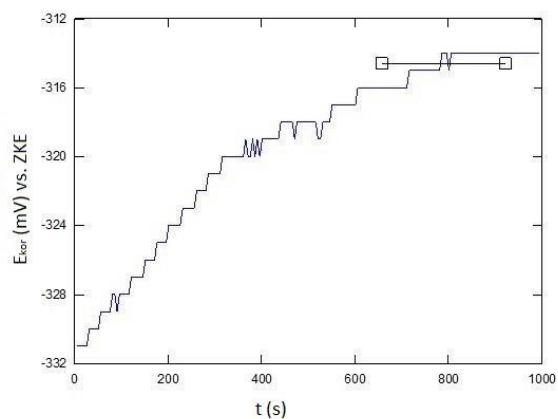


Slika 26. Dijagram korozivnog potencijala uzorka bez koncentracije inhibitora u vodovodnoj vodi

Analizom dijagrama korozivnog potencijala uzoraka u 2% -tnoj emulziji i vodovodnoj vodi, bez koncentracije inhibitora, vidi se da se potencijali znatno razlikuju. Ispitivanjem u emulziji utvrđeno je da krivulja ima tendenciju porasta. Emulzija već sama, bez koncentracije inhibitora, djeluje antikorozivno. Za razliku od emulzije, čista vodovodna voda pokazuje pad potencijala što ukazuje na ubrzavanje korozivnih procesa. Dodavanjem inhibitora korozije očekuje se manji korozivni potencijal uzorka.

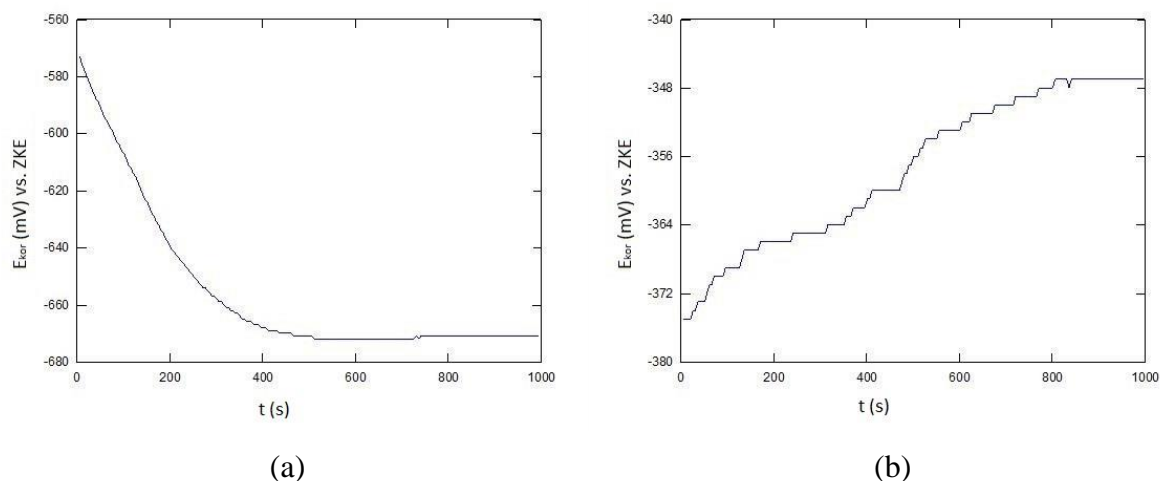


(a)



(b)

Slika 27. Dijagrami korozivnog potencijala uzorka u 2% -tnoj emulziji s koncentracijom L-triptofana: (a) 500 mg inhibitora, (b) 10 mg inhibitora



Slika 28. Dijagrami korozijskog potencijala uzorka u vodovodnoj vodi s koncentracijom različitih inhibitora: (a) 10 mg L-triptofan, (b) 0.5 ml VpCI-645

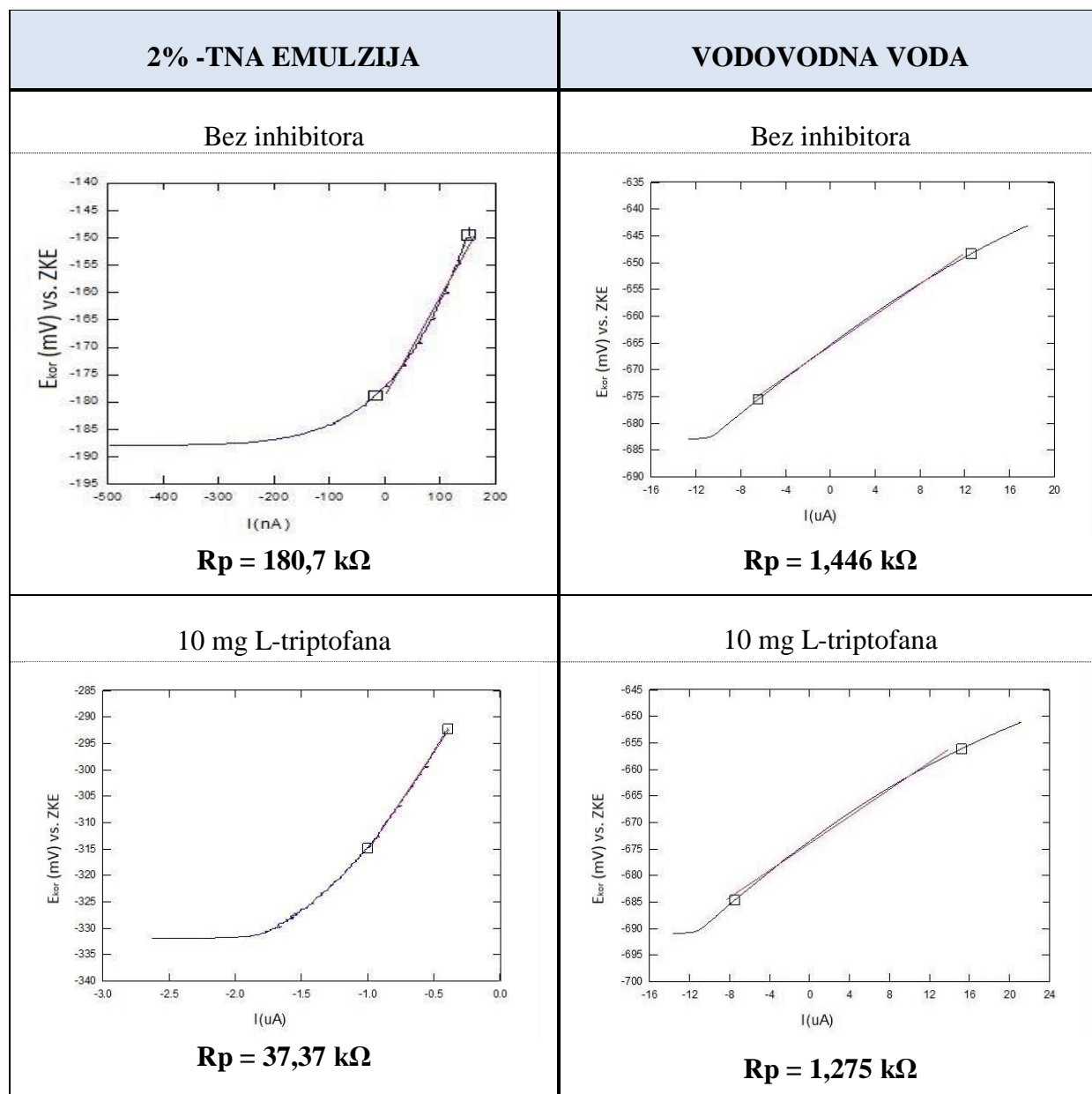
Dodavanjem inhibitora korozije u elektrolite došlo je do značajnih promjena. Dodavanjem L-triptofana u 2% -tnu emulziju, krivulja korozijskog potencijala i dalje pokazuje tendenciju rasta, ali pri puno višim vrijednostima potencijala. Smanjenjem koncentracije L-triptofana neznatno se utječe na korozijski proces. Dodavanjem L-triptofana u vodovodnu vodu korozija se ubrzala. Zbog neučinkovitog djelovanja L-triptofana, daljnje ispitivanje se provelo u vodovodnoj vodi s niskom koncentracijom inhibitora VpCI-645. Novi inhibitor je uzrokovao rast krivulje tj. znatno smanjenje korozijskog potencijala uzorka.

Dobivene vrijednosti svih ispitivanja dane su u tablici 5 prilikom analize rezultata.

4.2.2. Polarizacijski otpor R_p

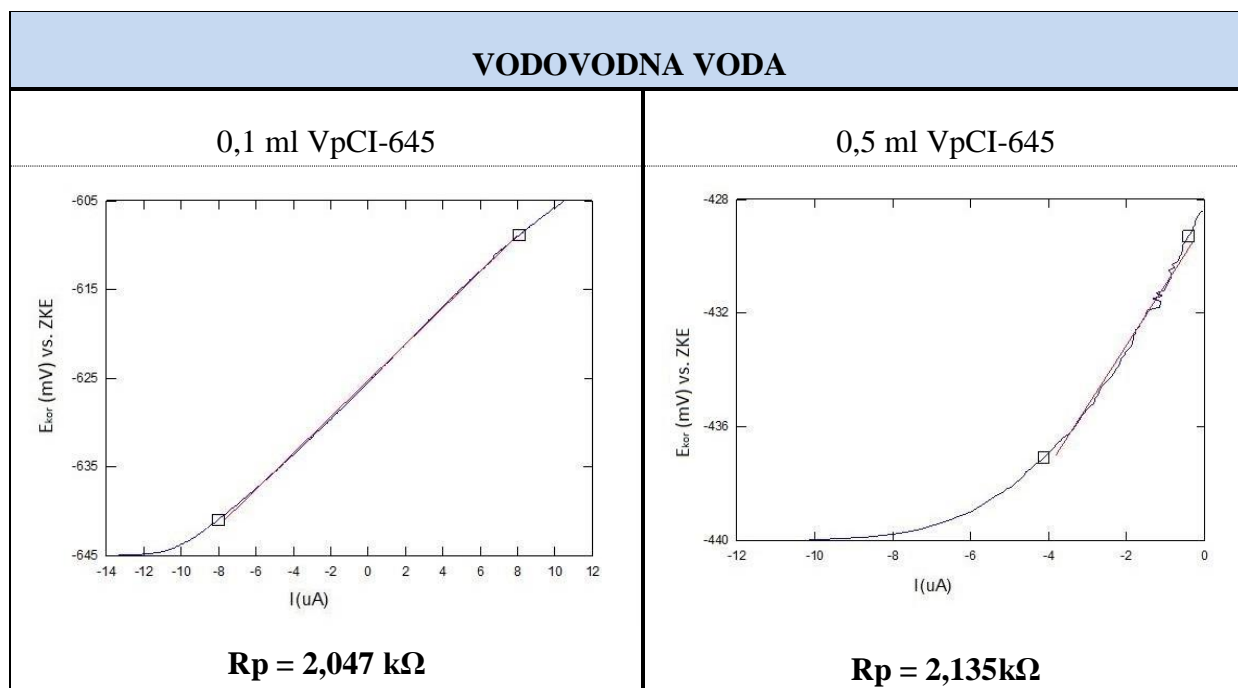
Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji definiran je kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze u drugu i obrnuto. U promatranom slučaju jednu fazu predstavlja metal (uzorak), a drugu elektrolit. Metodom linearne polarizacije polarizacijski otpor se određuje prema potencijalu otvorenog strujnog kruga za ± 20 mV. Ovaj oblik ispitivanja spada u nedestruktivne metode jer ne oštećuje ispitivanu površinu.

Vrijednost polarizacijskog otpora dobiva se postavljanjem tangente na krivulju dobivenu linearnom polarizacijom. Viši polarizacijski otpor znači veću stabilnost uzorka za zadani medij.



Slika 29. Usporedba polarizacijskih otpora uzoraka u 2% -tnoj emulziji i vodovodnoj vodi bez i sa koncentracijom L-triptofana

Ispitivanje linearnom polarizacijom je izvedeno na uzorcima uronjenim u 2% -tnu emulziju, 5% -tnu emulziju i vodovodnu vodu kojima su dodavane koncentracije različitih inhibitora. Usporedbom dobivenih podataka odmah se uočava da emulzija pokazuje izrazito veći polarizacijski otpor od čiste vodovodne vode. Miješanjem emulzije s L-triptofanom polarizacijski otpor se naglo smanjuje. Dodavanjem L-triptofana u vodovodnu vodu također se zamjećuje manji pad polarizacijskog otpora.



Slika 30. Usporedba polarizacijskih otpora uzoraka vodovodnoj vodi s inhibitorom VpCI-645

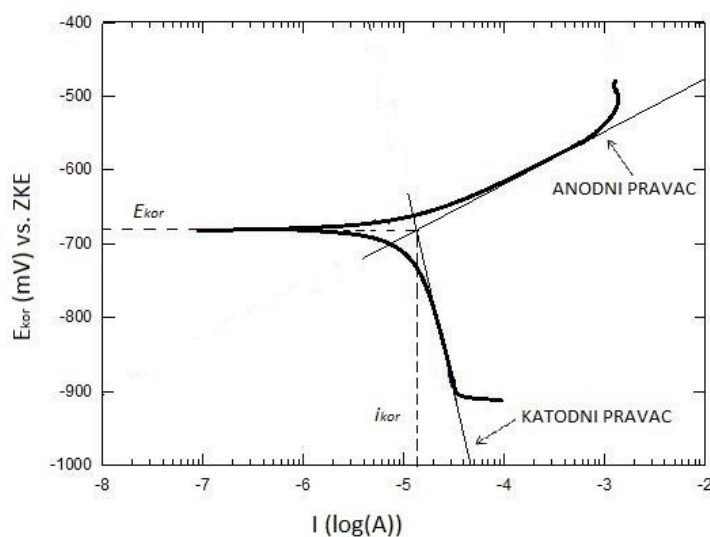
Dodatkom inhibitora VpCI-645 u vodovodnu vodu uočava se porast polarizacijskog otpora. Analizom dobivenih rezultata zaključuje se da L-triptofan negativno utječe na korozijsku otpornost ugljičnog čelika.

Dobivene vrijednosti svih ispitivanja dane su u tablici 5 prilikom analize rezultata.

4.2.3. Tafelova ekstrapolacija

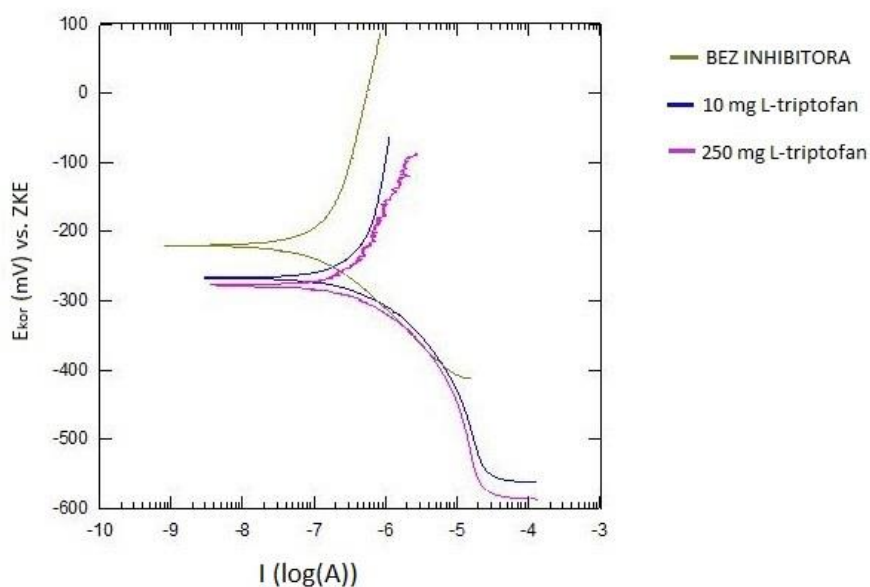
Metodom Tafelove ekstrapolacije radna elektroda se polarizira na potencijal $\pm 250 \text{ mV}$ te se snimaju anodne i katodne krivulje. Ekstrapolacijom linearnih dijelova snimljenih krivulja dobiva se njihovo sjecište u kojem se određuje vrijednost korozijskog potencijala E_{kor} i gustoća korozijske struje i_{kor} . Na slici 32 prikazan je primjer određivanja gustoće korozijske struje i_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} pomoću Tafelovih krivulja.

Primjenom ove metode određuju se brzina korozije v_{kor} i gustoća korozijske struje i_{kor} čime se nadalje omogućuje određivanje djelotvornosti inhibitora. Dobiveni podaci opisuju korozijsko ponašanje materijala u ispitivanom elektrolitu.

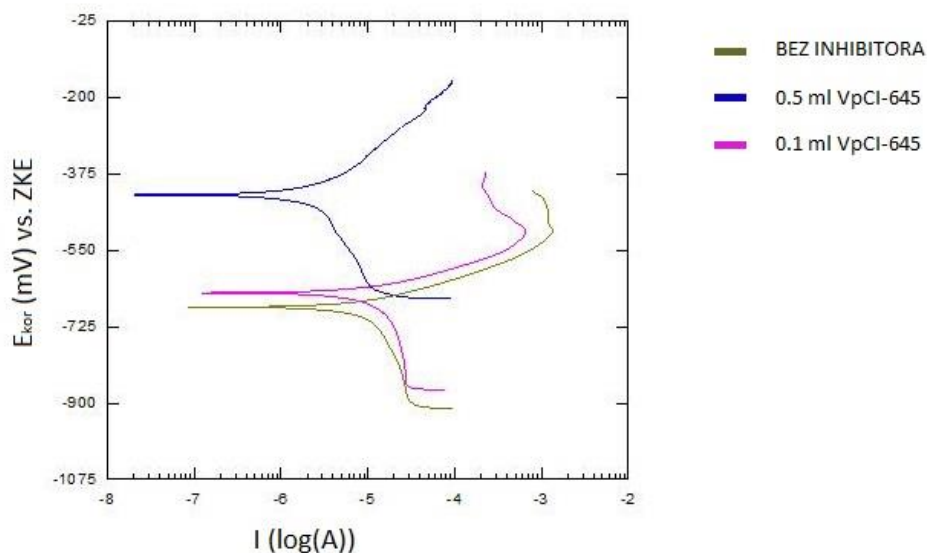


Slika 31. Određivanja gustoće korozijske struje i_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} pomoću Tafelovih krivulja (uzorak ugljičnog čelika ispitan u čistoj vodovodnoj vodi)

Ispitivanje je izvedeno na uzorcima uronjenim u 2% -tnu emulziju, 5% -tnu emulziju i vodovodnu vodu kojima su dodavane koncentracije različitih inhibitora. Na slikama 33 i 34 dan je prikaz usporednih dijagrama Tafelovih krivulja uzoraka ispitanih u 2% -tnoj emulziji i vodovodnoj vodi. Dobivene vrijednosti svih ispitivanja dane su u tablici 5 prilikom analize rezultata.



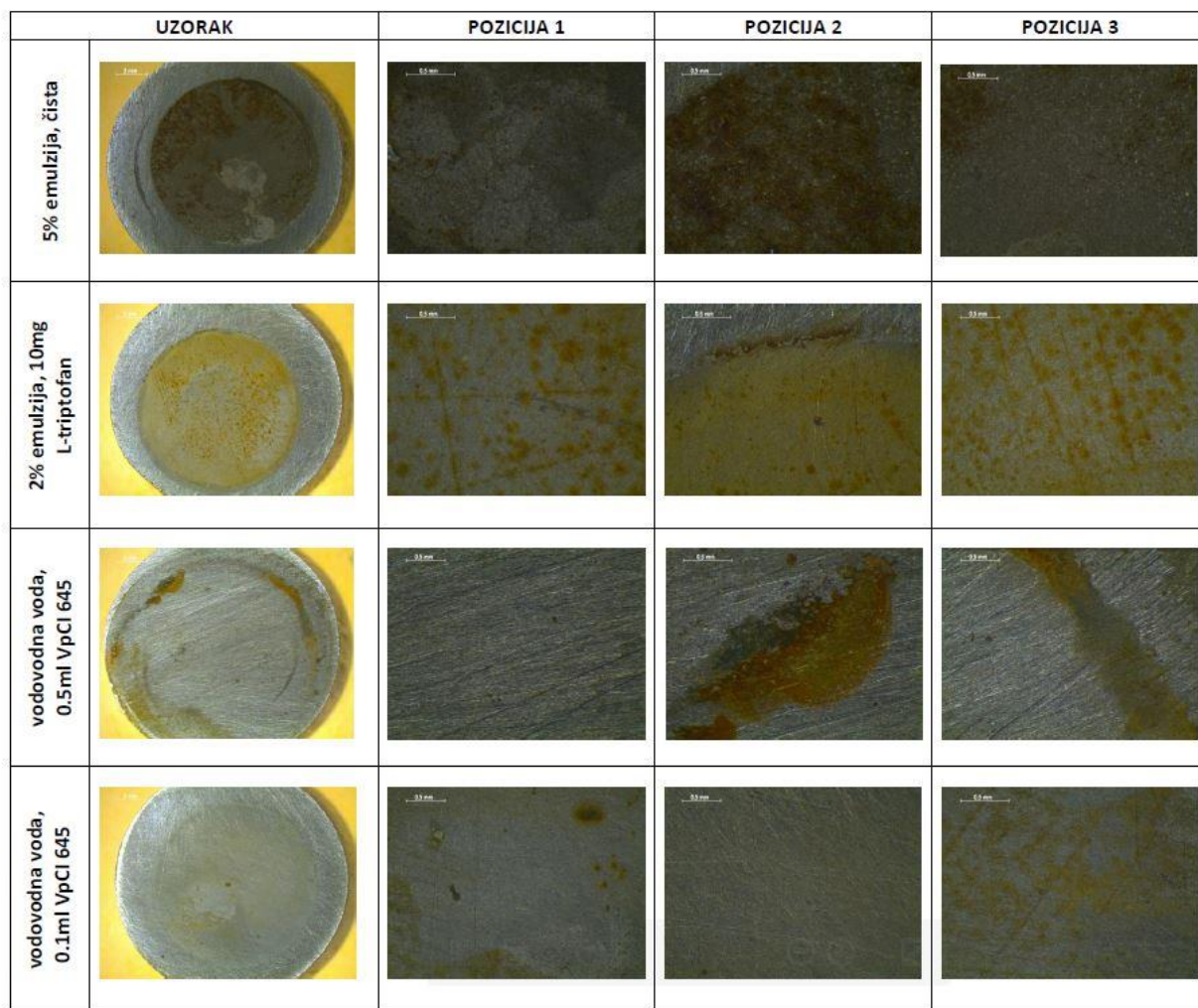
Slika 32. Usporedni dijagram Tafelove polarizacije uzoraka u 2% -tnoj emulziji



Slika 33. Usporedni dijagram Tafelove polarizacije uzoraka u vodovodnoj vodi

Na dijagramima je vidljivo da 2% -tna emulzija, u odnosu na čistu vodovodnu vodu, ima znatno niži korozijski potencijal i veću gustoću korozijske struje. Dodatkom inhibitora L-triptofana očekivalo se smanjenje gustoće korozijske struje, ali se njegovo djelovanje pokazalo negativnim. Zatim su provedena ispitivanja uzoraka u vodovodnoj vodi prilikom kojih su se dodavale koncentracije drugog inhibitora, VpCI-645. Inhibitor VpCI-645 pokazao je pozitivan učinak na korozijski potencijal ugljičnog čelika u vodovodnoj vodi, ali njegova djelotvornost uvelike ovisi o koncentraciji.

Na temelju dobivenih podataka o brzinama korozije v_{kor} izračunava se stupanj inhibicije koji daje uvid u djelotvornost inhibitora. Prema dobivenim rezultatima L-triptofan primijenjen u emulziji ne pokazuje pozitivne rezultate, dok u vodovodnoj vodi pokazuje slabu učinkovitost pri smanjenju brzine korozije. Pri upotrebi inhibitora VpCI-645 u vodovodnoj vodi veliku pažnju treba posvetiti točnoj koncentraciji. Pri vrlo maloj koncentraciji VpCI-645 pokazuje 60% -tnu učinkovitost, ali prevelikim smanjenjem koncentracije brzina korozije se povećava. Djelovanje inhibitora prikazano je na slici 35.



Slika 34. Mikroskopske slike pojedinih uzoraka nakon ispitivanja

5. ANALIZA REZULTATA

Provedbom ispitivanja u Laboratoriju za zaštitu materijala dobiveni su rezultati na temelju kojih su donijeti zaključci o utjecaju inhibitora korozije na korozijsko ponašanje ugljičnog čelika u sredstvima za hlađenje i podmazivanje.

Tablica 5. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja uzoraka u različitim elektrolitima sa i bez koncentracije inhibitora

BROJ UZORKA	ELEKTROLIT	KONCENTRACIJA INHIBITORA	Ecor, μV	Rp, $\text{k}\Omega$	Vcor, mm/god	Icor, nA	β_A , mV/dek	β_K , mV/dek	η_i , %
1	5% emulzija	-	306	22,08	0,0199	1,715	$23,52 \cdot 10^{18}$	176,9	-
2	2% emulzija	-	185	180,7	0,00209	180,2	461,2	115,2	nema djelotvornosti
3		L-triptofan, 500mg	324	28,61	0,0281	2,43	1,967	262,5	
4		L-triptofan, 250mg	337	21,86	0,0169	1,45	$4,052 \cdot 10^{21}$	203,5	
5		L-triptofan, 10mg	314	37,37	0,0133	1,15	48,96	177	
6		L-triptofan, 5mg	255	27,57	0,0189	1,63	1,601	194,2	
7		L-triptofan, 1mg	342	27,69	-	-	-	-	
8	vodovodna voda	-	663	1,446	0,155	13,38	71,49	591	-
9		L-triptofan, 10mg	671	1,275	0,142	12,23	66,77	478,2	8,39
10		VpCI-645, 1ml	358	3,888	0,065	5,56	339	132,4	58,06
11		VpCI-645, 0.5ml	347	2,135	0,062	5,357	210,8	694,7	60,0
12		VpCI-645, 0.1ml	625	2,047	0,123	10,61	68,01	757	20,7

Tablica 6. Učinak inhibicije emulzija

ELEKTROLIT	Vcor, mm/god	η_i , %
vodovodna voda	0,155	-
2% -tna emulzija	0,00209	98,7
5% -tna emulzija	0,0199	87,2

Analizom svih rezultata ispitivanja zaključeno je da sredstva za hlađenje i podmazivanje poboljšavaju svojstva vode, tj. smanjuju korozijski potencijal vode prema ugljičnom čeliku. Obje istražene koncentracije emulzije BECHEM AVANTIN 402 pokazale su inhibitorski učinak na koroziju ugljičnog čelika (prikazano u tablici 6). Kao optimalna koncentracija pokazala se 2% -tna emulzija kod koje je učinak inhibicije 98,7%.

Analizom rezultata dobivenih elektrokemijskim ispitivanjem korozijskog potencijala E_{kor} ustanovljeno je da najbolja svojstva daje inhibitor VpCI-645 u vodovodnoj vodi. Različite koncentracije L-triptofana u 2% -tnoj emulziji dale su jednako negativna svojstva. Skoro dvostrukim povećanjem korozijskog potencijala, L-triptofan negativno utječe na korozijsko ponašanje ugljičnog čelika. Mala koncentracija L-triptofana otopljena u vodovodnoj vodi

izaziva blagi porast korozijskog potencijala. Dodatkom inhibitora VpCI-645 korozijski potencijal se znatno smanjuje. Optimalna svojstva postignuta su otapanjem 0.5 ml VpCI-645 u vodovodnoj vodi.

Na temelju rezultata ispitivanja polarizacijskog otpora R_p potvrđeno je da L-triptofan ima izrazito negativan utjecaj na korozijsku postojanost ugljičnog čelika u 2% -tnoj emulziji. Usporedbom s čistom 2% -tnom emulzijom gdje je polarizacijski otpor 180,7 k Ω , primjenom L-triptofana najveća moguća postignuta vrijednost polarizacijskog otpora iznosi 37,3 k Ω što je vrlo nepovoljno. Kod uzoraka ispitivanih u vodovodnoj vodi L-triptofan također uzrokuje smanjenje polarizacijskog otpora. Primjena inhibitora VpCI-645 pokazuje pozitivan utjecaj na polarizacijski otpor.

Metodom Tafelove ekstrapolacije dobio se najvažniji parametar otpornosti na koroziju, tj. brzina korozije v_{kor} . Prema navedenom parametru vidljivo je da sama primjena sredstava za hlađenje i podmazivanje povećava otpornost koroziji. Primjenom L-triptofana u vodovodnoj vodi brzina korozije se neznatno smanjuje, dok se pravilnom koncentracijom inhibitora VpCI-645 mogu postići niske vrijednosti brzine korozije.

6. ZAKLJUČAK

Inhibitori korozije su tvari koje u malim koncentracijama mogu imati vrlo povoljno djelovanje na korozijsku postojanost materijala. Pravilnim odabirom inhibitora i njegove koncentracije postiže se kvalitetna antikorozivna zaštita. Pri obradi odvajanjem čestica zahtjevi na kvalitetu obradaka su sve veći te se iz tog razloga primjenjuju različita sredstva za hlađenje i podmazivanje. Sredstva za hlađenje i podmazivanje sadrže niz inhibitorских tvari koja pridonose korozijskoj postojanosti materijala. Zbog sve veće brige o ekologiji i zdravlju čovjeka, istražuju se novi „zeleni“ inhibitori čiji sastav ne sadrži štetne tvari poput nitrita, sulfita, organskih spojeva sa sumporom i dr.

Na temelju provedenog ispitivanja djelovanja L-triptofana kao inhibitora korozije u sredstvima za hlađenje i podmazivanje, zaključuje se da L-triptofan nije pogodan za antikorozivnu zaštitu ugljičnog čelika. Rezultati ispitivanja pokazuju da se bez obzira na koncentraciju L-triptofana i vrstu medija brzina korozijskih procesa znatno povećava. Primjenom druge vrste inhibitora, VpCI-645, poboljšana je korozijska postojanost ugljičnog čelika i pokazano je da efekt zaštite od korozije ovisi o vrsti i koncentraciji inhibitora.

Ispitivanjima je pokazano kako odabir inhibitora korozije ovisi o materijalu koji se štiti, svojstvima korozivnog medija i sastavu samog inhibitora.

LITERATURA

- [1] I.Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [2] I.Juraga, V.Alar, I.Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [3] T.Filetin, F.Kovačiček, J.Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [4] V.Alar, V.Šimunović, I.Juraga: Teorijske osnove korozijskih procesa i metode zaštite: Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [5] V.Alar: Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [6] <http://www.zag.si/si/organizacijske-enote/materiali/laboratorij-kovine-korozija-protikorozijska-zascita/storitve/preiskave-in-preiskusanja/korozija> [dostupno: 10.12.2017.]
- [7] I.Juraga, V.Šimunović, I.Stojanović, V.Alar: Mehanizmi zaštite od korozije: Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [8] V. Alar: Toplinska obrada i površinska zaštita: Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [9] <https://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications> [dostupno: 11.12.2017.]
- [10] T.Udiljak : Postupci obrade odvajanjem: Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [11] Š.Šavar : Obrada odvajanjem čestica, I.dio, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1977.
- [12] Jia-Jun Fu, Su-Ning Li, Lin-Hua Cao, Ying Wang, Lian-He Yan, Lu-De Lu: L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution, Journal of Materials Science, 2009.
- [13] M. Mobin, Mosarrat Parveen, M. Alam Khan: Inhibition of Mild Steel Corrosion Using L-tryptophan and Synergistic Surfactant Additives, Portugaliae Electrochimica Acta, 2011.
- [14] <http://bechem.co.za/bechem-avantin-402> [dostupno: 05.02.2018.]
- [15] <https://www.cortecvci.com/Products/single.php?code=10172> [dostupno: 05.02.2018.]
- [16] F.Ivušić, O.Lahodny-Šarc, H. Otmačić Čuurković, V.Alar: Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, Corrosion Science, 1998., 88-97.

- [17] V.Alar, B.Runje, G.Baršić: Influence of surface texture on electrochemical potential, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 41 (2010), 10; 875-878.

PRILOZI

I. CD-R disc